

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

ESTUDO DA CONCENTRAÇÃO DE LICOPENO
DA POLPA DE GOIABA UTILIZANDO O PROCESSO DE
MICROFILTRAÇÃO

Silvia Silveira Clareto
Engenheira Química

Prof. Dr. Nelson Horacio Pezoa García
Orientador

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas para a obtenção do título de Doutora em Tecnologia de Alimentos

Campinas - SP
2007

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP

C542e Clareto, Silvia Silveira
Estudo da concentração de licopeno da polpa de goiaba
utilizando o processo de microfiltração / Silvia Silveira
Clareto. -- Campinas, SP: [s.n.], 2007.

Orientador: Nelson Horacio Pezoa García
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de
Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos

1. Membrana. 2. Microfiltração. 3. Goiaba. 4.
Licopeno. 5. Reologia. I. Pezoa García, Nelson
Horacio. II. Universidade Estadual de
Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos. III.
Título.

Título em inglês: Study of the concentration of lycopene of the pulp of guava using the
microfiltration process

Palavras-chave em inglês (Keywords): Membrane, Microfiltration, Guava, Lycopene,
Rheology

Titulação: Doutor em Tecnologia de Alimentos

Banca examinadora: Nelson Horacio Pezoa García

Flávio Luís Schmidt

Leila Maria Spadoti

Luiz Antonio Viotto

Patrícia Prati

Rafaella de Andrade Mattietto

Programa de Pós Graduação: Programa em Tecnologia de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Nelson Horacio Pezoa García
(Orientador) - Unicamp

Prof. Dr. Flávio Luís Schmidt
(Membro) - Unicamp

Dra. Leila Maria Spadoti
(Membro) - Ital

Prof. Dr. Luiz Antonio Viotto
(Membro) - Unicamp

Dra. Patrícia Prati
(Membro) - Ital

Dra. Rafaella de Andrade Mattietto
(Membro) - Embrapa

Aos meus pais, Antonio e Águida, por todo amor e carinho, e pelo apoio nas horas mais difíceis.

A meus irmãos, Vinicius e Daniella, pelo incentivo, colaboração, companheirismo e amizade que sempre demonstraram.

AGRADECIMENTOS

A Deus.

Ao professor Nelson Horacio Pezoa García, por sua orientação, compreensão e ensinamentos durante o curso.

Aos membros da banca examinadora que, com desprendimento, permitiram que o processo até a defesa de tese fosse possível em um curto prazo. Obrigada pelas sugestões, correções, apoio e amizade que demonstraram.

Aos professores do Departamento de Tecnologia de Alimentos, em especial à professora Hilary Castle de Menezes e à professora Fernanda Paula Collares, que sempre estiveram dispostas a ajudar.

Ao professor Luis Antonio Viotto, que desde o início esteve presente.

Ao professor Flávio Schmidt, que sempre colaborou quando precisei e se tornou um amigo.

À Leila Spadoti e Patrícia Prati, pesquisadoras do Instituto de Tecnologia de Alimentos, por aceitarem fazer parte da banca e pela boa convivência no DTA.

À minha amiga Rafaella, que tive a oportunidade de conviver no laboratório de frutas do DTA. A sua alegria e bom humor são contagiantes. Também guardo com carinho o seu exemplo de dedicação aos amigos.

Aos amigos e colegas do curso de pós-graduação, em especial àqueles com quem pude conviver no laboratório de frutas e sempre estiveram muito presentes: Alessandra Locatelli, Alessandra Lopes e Gabi (que juntamente com a Rafa, me deram aquela “força” quando precisei), Dani De Grandi, Fernanda Ventura, Juliana Teles, Kathleen Miranda, Maria Fernanda, Mário Benassi, Priscila Efraim e Rubens Mattos.

Às estagiárias Simone, Tayme, Sueli e Raquel, pelo apoio e colaboração na execução deste trabalho.

À Elaine, exemplo de dedicação e responsabilidade no trabalho, por toda a ajuda e amizade.

Aos funcionários do Departamento de Tecnologia de Alimentos, em especial à Ana Koon e Priscila Ferraz, pelo apoio, carinho e amizade.

Aos funcionários da Fea, que sempre se dispuseram a ajudar.

Às minhas amigas Andréa Troller e Christiane Vasconcelos, com quem sempre pude contar.

Às instituições que acreditaram neste trabalho, Universidade Federal de Alfenas / Unifal-MG, Universidade Estadual de Campinas / Unicamp e CAPES.

Aos amigos e colegas de trabalho da Unifal-MG.

À Goiabrás, pela doação da goiaba de variedade Paluma.

À Ricaeli, pela doação da polpa de goiaba.

Ao Cirad, na pessoa de Dominique Pallet, pela doação do equipamento e compra das membranas.

À minha família, que sempre me apoiou e torce pelo meu sucesso.

Ao meus tios e primos pela força e carinho.

A minha Vó Geralda pela inspiração de vida.

Ao Júlio e Luciana, pela torcida.

À Dani e Talita, que foram imprescindíveis no apoio à conclusão do trabalho.

Muito obrigada!

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	xiii
LISTA DE FIGURAS.....	xvii
LISTA DE EQUAÇÕES.....	xix
RESUMO.....	xxi
ABSTRACT.....	xxiii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Goiaba.....	3
2.2 Alimento funcional.....	9
2.3 Carotenóides.....	11
2.3.1 Licopeno.....	14
2.4 Reologia.....	17
2.5 Tecnologia de membranas.....	23
2.5.1 Métodos de filtração.....	24
2.5.2 Membranas.....	25
2.5.2.1 Propriedades das membranas.....	28
2.5.3 Tipos de processo.....	29
2.5.4 Parâmetros de controle e desempenho do processo.....	31
2.5.5 Fluxo de permeado.....	32
2.5.5.1 Fenômenos limitantes.....	32
2.5.5.2 Curva do fluxo de permeado.....	33
2.5.5.3 Parâmetros operacionais.....	34
2.5.6 Modelos matemáticos.....	35
2.5.7 Aplicação da tecnologia de membranas no processamento de sucos de frutas.....	37
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	45
3.1 Material.....	45

3.1.1	Matéria-prima.....	45
3.1.2	Enzima.....	45
3.2	Métodos.....	46
3.2.1	Determinações analíticas.....	46
3.2.2	Processamento da polpa de goiaba.....	48
3.2.3	Estudo reológico da polpa de goiaba.....	49
3.2.4	Tratamento enzimático.....	50
3.2.5	Microfiltração da polpa de goiaba.....	52
3.2.5.1	Preparação da matéria-prima.....	52
3.2.5.2	Equipamento.....	53
3.2.5.3	Planejamento experimental.....	54
3.2.5.4	Parâmetros de controle e desempenho do processo..	56
3.2.5.5	Procedimento experimental.....	57
3.2.5.6	Permeabilidade hidráulica da membrana.....	59
3.2.5.7	Limpeza da membrana.....	61
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	63
4.1	Características físico-químicas da matéria-prima.....	63
4.2	Estudo reológico da polpa de goiaba.....	65
4.2.1	Determinação dos parâmetros reológicos da polpa de goiaba..	69
4.2.2	Efeito da temperatura sobre os parâmetros reológicos.....	70
4.3	Tratamento enzimático na polpa de goiaba.....	74
4.4	Microfiltração da polpa de goiaba Ricaeli.....	78
4.4.1	Polpa utilizada na alimentação.....	78
4.4.2	Características do processo.....	80
4.4.3	Ajuste ao modelo da teoria da renovação de superfície.....	85
4.4.4	Desempenho do processo.....	86
4.4.4.1	Aumento da concentração de licopeno.....	86
4.4.4.2	Fluxo de permeado.....	93
4.4.4.3	Resistências ao fluxo de permeado.....	99

4.4.4.3.1	Resistência devida ao <i>fouling</i> (RF).....	101
4.4.4.3.2	Resistência devida à polarização da concentração e à camada polarizada (RP)	107
4.4.4.3.3	Resistência total (RT).....	109
4.4.4.4	Otimização do processo.....	113
4.4.5	Produtos obtidos após a microfiltração da polpa de goiaba.....	117
5	CONCLUSÕES.....	125
6	SUGESTÕES.....	127
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	129
8	ANEXOS.....	143
8.1	Curvas de fluxo de permeado e modelo ajustado para cada ensaio...	143
8.2	Permeabilidade hidráulica.....	148

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Composição físico-química da polpa de goiaba.....	8
Tabela 2	Principais compostos funcionais investigados pela ciência.....	10
Tabela 3	Concentração de licopeno em frutas nacionais.....	15
Tabela 4	Níveis utilizados para as variáveis independentes do tratamento enzimático.....	51
Tabela 5	Delineamento experimental completo (2^2) do tratamento enzimático.....	52
Tabela 6	Níveis utilizados para as variáveis independentes da microfiltração.....	55
Tabela 7	Delineamento experimental completo (2^2) da microfiltração.....	55
Tabela 8	Características físico-químicas da polpa de goiaba utilizadas como matéria-prima.....	63
Tabela 9	Viscosidade aparente da polpa de goiaba nas taxas de deformação de 20, 50 e 80 s ⁻¹	66
Tabela 10	Parâmetros reológicos e estatísticos para a polpa de goiaba.....	69
Tabela 11	Efeito da temperatura sobre a viscosidade aparente da polpa de goiaba nas taxas de deformação de 20, 50 e 80 s ⁻¹	71
Tabela 12	Características físico-químicas da polpa de goiaba, antes e após hidrólise enzimática.....	76
Tabela 13	Características físico-químicas da polpa de goiaba Ricaeli utilizada nos ensaios de microfiltração antes e após hidrólise enzimática.....	79
Tabela 14	Velocidade tangencial dos ensaios de microfiltração da polpa de goiaba.....	81
Tabela 15	Dados experimentais dos ensaios da microfiltração da polpa de goiaba.....	82

Tabela 16	Parâmetros do modelo matemático baseado na teoria da renovação de superfície.....	85
Tabela 17	Aumento da concentração de licopeno no retido (%) nos ensaios de microfiltração da polpa de goiaba.....	87
Tabela 18	Efeito estimado, erro puro, coeficiente t e significância estatística de cada fator para o aumento da concentração de licopeno no retido nos ensaios de microfiltração da polpa de goiaba.....	88
Tabela 19	Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para a variação do aumento da concentração de licopeno no retido nos ensaios de microfiltração da polpa de goiaba.....	89
Tabela 20	Valores experimentais e preditos pelo modelo para o aumento da concentração de licopeno no retido.....	90
Tabela 21	Fluxo de permeado (J_a) obtido nos ensaios de microfiltração da polpa de goiaba.....	93
Tabela 22	Efeito estimado, erro puro, coeficiente t e significância estatística de cada fator para o fluxo de permeado obtido nos ensaios de microfiltração da polpa de goiaba.....	94
Tabela 23	Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para a variação do fluxo de permeado obtido nos ensaios de microfiltração da polpa de goiaba.....	94
Tabela 24	Valores experimentais e preditos pelo modelo para o fluxo de permeado.....	95
Tabela 25	Valores de viscosidade e de fluxo utilizados no cálculo das resistências.....	99
Tabela 26	Valores de resistências ao fluxo de permeado e porcentagem de RM, RF e RP em relação à resistência total.....	100
Tabela 27	Efeito estimado, erro puro, coeficiente t e significância estatística de cada fator para a resistência devida ao <i>fouling</i>	102

Tabela 28	Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para a resistência devida ao <i>fouling</i>	103
Tabela 29	Efeito estimado, erro puro, coeficiente t e significância estatística de cada fator para a resistência devida à polarização da concentração e à camada polarizada (RP).....	107
Tabela 30	Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para a resistência devida à polarização da concentração e à camada polarizada (RP).....	108
Tabela 31	Efeito estimado, erro puro, coeficiente t e significância estatística de cada fator para a resistência total (RT).....	109
Tabela 32	Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para a resistência total (RT).....	111
Tabela 33	Dados para a otimização do processo de microfiltração da polpa de goiaba hidrolisada.....	115
Tabela 34	Parâmetros de cor da polpa inicial (alimentação), retido e permeado.....	119
Tabela 35	Teor de carotenóides totais da alimentação, retido e permeado...	120
Tabela 36	Características de sólidos solúveis (°Brix), sólidos totais, pH, acidez total titulável, viscosidade e teor de polpa.....	122
Tabela 37	Características físico-químicas das amostras de microfiltração realizada à temperatura 30°C e 2,20 bar de pressão transmembrana.....	124

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Produção de goiaba (2001 a 2004) em cada região do Brasil (IBGE, 2006).....	3
Figura 2	Goiaba (<i>Psidium guajava</i> L.) - variedade Paluma.....	5
Figura 3	Estrutura de alguns carotenóides comuns em alimentos.....	13
Figura 4	Classificação dos fluidos segundo comportamento reológico (STEFFE, 1996 apud HAMINIUK, 2005).....	18
Figura 5	Fluidos newtoniano e não-newtonianos independentes do tempo	20
Figura 6	Fluidos não-newtonianos dependentes do tempo.....	20
Figura 7	Esquema da filtração convencional ou perpendicular (a) e da filtração tangencial (b) e respectivos comportamentos de fluxo e de resistência (causada pela torta formada em função do tempo). J é o fluxo de permeado e R_t é a resistência ao fluxo causada pela torta (CHERYAN, 1998).....	24
Figura 8	Estágios do declínio do fluxo de permeado com o tempo (MARSHALL; DAUFIN, 1995).....	34
Figura 9	Fluxograma das etapas do processamento da polpa de goiaba...	48
Figura 10	Fluxograma da preparação da polpa de goiaba utilizada na microfiltração.....	53
Figura 11	Esquema do equipamento de microfiltração.....	54
Figura 12	Equipamento micro-piloto utilizado nos ensaios de microfiltração	59
Figura 13	Relação entre a viscosidade aparente e a taxa de deformação para a polpa de goiaba, em diferentes temperaturas.....	67
Figura 14	Relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação para a polpa de goiaba, em diferentes temperaturas.....	68
Figura 15	Efeito da temperatura sobre a viscosidade aparente da polpa de goiaba nas taxas de deformação de 20, 50 e 80 s ⁻¹	72
Figura 16	Efeito da temperatura sobre o índice de comportamento (n) do modelo de Mizrahi-Berk para a polpa de goiaba.....	73

Figura 17	Efeito da temperatura sobre o índice de consistência (K) do modelo de Mizrahi-Berk para a polpa de goiaba.....	74
Figura 18	Curvas de fluxo acumulado de permeado.....	83
Figura 19	Efeitos significativos para o aumento da concentração de licopeno no retido da microfiltração da polpa de goiaba.....	88
Figura 20	(a) Superfície de resposta e (b) superfície de contorno para a variação do aumento da concentração de licopeno no retido.....	91
Figura 21	(a) Superfície de resposta e (b) superfície de contorno para a variação do fluxo de permeado.....	97
Figura 22	Efeitos significativos para a resistência devida ao <i>fouling</i>	102
Figura 23	(a) Superfície de resposta e (b) superfície de contorno para a resistência devida ao <i>fouling</i>	105
Figura 24	(a) Superfície de resposta e (b) superfície de contorno para a resistência devida à polarização da concentração e à camada polarizada.....	109
Figura 25	(a) Superfície de resposta e (b) superfície de contorno para a resistência total.....	113
Figura 26	Matéria-prima (alimentação), retido e permeado.....	117
Figura 27	Curva de fluxo permeado e modelo ajustado para o Ensaio 1.....	143
Figura 28	Curva de fluxo permeado e modelo ajustado para o Ensaio 2.....	143
Figura 29	Curva de fluxo permeado e modelo ajustado para o Ensaio 3.....	144
Figura 30	Curva de fluxo permeado e modelo ajustado para o Ensaio 4.....	144
Figura 31	Curva de fluxo permeado e modelo ajustado para o Ensaio 5.....	145
Figura 32	Curva de fluxo permeado e modelo ajustado para o Ensaio 6.....	145
Figura 33	Curva de fluxo permeado e modelo ajustado para o Ensaio 7.....	146
Figura 34	Curva de fluxo permeado e modelo ajustado para o Ensaio 8.....	146
Figura 35	Curva de fluxo permeado e modelo ajustado para o Ensaio 9.....	147
Figura 36	Curva de fluxo permeado e modelo ajustado para o Ensaio 10....	147
Figura 37	Curva de fluxo permeado e modelo ajustado para o Ensaio 11....	148
Figura 38	Fluxo de água permeada no sistema de microfiltração em função da pressão transmembrana.....	149

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	18
Equação 2	19
Equação 3	21
Equação 4	21
Equação 5	22
Equação 6	22
Equação 7	31
Equação 8	31
Equação 9	32
Equação 10	32
Equação 11	36
Equação 12	36
Equação 13	36
Equação 14	36
Equação 15	37
Equação 16	37
Equação 17	47
Equação 18	57
Equação 19	61
Equação 20	61
Equação 21	72
Equação 22	73

RESUMO

A concentração do licopeno por microfiltração é um processo viável, visto que, apesar deste carotenóide ter uma baixa massa molecular, se liga a outras moléculas maiores presentes nas frutas, como pectina e proteínas, formando redes que ficam no retido numa filtração por membranas e tornando este processo interessante em aplicações industriais. O aproveitamento da goiaba para a obtenção de licopeno concentrado apresenta um grande potencial. O estudo do comportamento reológico, os efeitos do tratamento enzimático e a microfiltração da polpa de goiaba foram realizados neste trabalho. O comportamento reológico da polpa de goiaba, na faixa de temperatura estudada (15 a 60°C), foi caracterizado como pseudoplástico, podendo ser representado pela equação de Mizrahi-Berk. A viscosidade da polpa de goiaba diminuiu com a elevação da temperatura e, para a faixa de temperatura entre 25 e 55°C, o índice de consistência (K) também diminuiu, enquanto um efeito contrário foi observado para o índice de comportamento (n). Uma concentração de 5 mg/100g da enzima Pectinex® 100L por 30 minutos à 40°C é considerada adequada para o pré-tratamento da polpa de goiaba, visando sua utilização no processo de microfiltração. Além de não alterar significativamente a composição química da polpa, especialmente o teor de licopeno, essa condição combina uma alta taxa de redução da viscosidade a menores tempos de incubação e concentração de enzima. A polpa de goiaba hidrolisada foi microfiltrada utilizando-se um equipamento constituído por quatro módulos de filtração colocados em série, sendo cada um deles composto por uma membrana tubular cerâmica de 0,2 µm de diâmetro de poro e área total de permeação de 0,02 m². Para o fator de concentração 1,5, foram avaliados os efeitos da temperatura e da pressão transmembrana no aumento de concentração de licopeno, no fluxo de permeado e na formação da camada polarizada e do *fouling*. A concentração do licopeno aumentou de forma linear com a temperatura e com a pressão transmembrana, variando de 45,6 a 55,2%. A elevação da temperatura provocou um acréscimo no fluxo de permeado, que variou de 77,2 a 118,9 kg/h.m². A pressão transmembrana, nas condições estudadas, não influenciou o fluxo. A maior parte da resistência ao fluxo é causada pelo *fouling* (43,09 a 77,95%). Quanto maior a pressão transmembrana, maior será a resistência devida ao *fouling*. A resistência da membrana representou de 14,25 a 29,82% da resistência total e a resistência devida à polarização da concentração e à camada polarizada apresentou uma grande variação com as condições experimentais (0 a 42,65%). Os dados experimentais se ajustaram bem ao modelo proposto pela teoria de renovação de superfície. Os valores da constante de declínio de fluxo foram baixos, indicando que o efeito da polarização da concentração é baixo para as condições estudadas.

Palavras-chaves: membrana, microfiltração, goiaba, licopeno, reologia.

ABSTRACT

The concentration of the lycopene by microfiltration is a viable process, considering that although this carotenoid has a low-molecular-weight it joins others big molecules current in fruits like pectin's and protein's molecules, making nets that stay in the retentate in the membrane process of filtration what make the application of this process at industrial scale something interesting. The guava improvement in the form of processed products shows a big potential to be utilized. In this work, we have studied rheological behavior, enzyme treatment effects and the microfiltration of the guava flesh. The rheological behavior of the guava pulp, in the hold of temperature studied (15 to 60°C), was characterized as pseudoplastic, which can be represented by the Mizhahi-Berk equation. The guava pulp viscosity decreased by increasing temperature and, for the temperature between 25 and 55°C, the consistence indices (K) also decreased, in another way the opposite effect was observed for the behavior indices (n). The 5 mg/100g concentration of Pectinex® 100L enzyme for 30 minutes to 40°C is considered adequate for guava pulp pre-treatment, for utilization in microfiltration process. The enzymatic treatment, in this condition, does not change significantly the guava pulp chemistry characteristic, particularly the lycopene content; this condition combines one high rate of increase viscosity and smaller time of incubation and enzyme concentration. Hydrolyzed guava pulp was microfiltrated using the equipment constituted of four modules of filtration disposed in line, and each one of these modules is composed of one tubular ceramic membrane with pore diameter of 0.2 μm and total area of permeation of 0.02 m^2 . For the 1.5 concentration factor, were evaluated the effects of temperature and transmembrane pressure in the increase of lycopene concentration, in the flow of permeated and in the formation of polarized layer and of fouling. The lycopene concentration increased in a linear way with the temperature and transmembrane pressure, varying between 45.6 and 55.2%. The temperature increases provoked an increase of the permeated flow that varied between 77.2 to 118.9 kg/h.m^2 . The transmembrane pressure, in the studied condition, did not influence the flow. The most part of the flow resistance was caused by fouling (43.09 to 77.95%). The membrane resistance represented from 14.25 to 29.82% of the total resistance and the resistance due to polarization and to polarization layer indicates a big variation with the experimental conditions (0 to 42.65%). The experimental data were well adjusted to the model proposed for the superficies renovation theory. The decrease flow constant value was small, what indicates that the concentration polarization effect is small for the studied condition.

Keywords: membrane, microfiltration, guava, lycopene, rheology.

1 INTRODUÇÃO

Os processos de separação por membranas têm deixado nos últimos anos de ser apenas técnicas laboratoriais para serem utilizados industrialmente. Essa tecnologia não convencional de concentração e clarificação vem sendo muito utilizada com o intuito de se reduzir o consumo de energia, assim como melhorar a qualidade dos alimentos processados e obter subprodutos de alto valor agregado (MULDER, 1991).

Quando comparada aos processos convencionais, a tecnologia de membranas apresenta a vantagem de, geralmente, ser usada à temperatura ambiente, favorecendo, portanto, a preservação de nutrientes e constituintes do sabor, atributo importante para a qualidade do produto final (STRATHMANN, 1990).

Para o processamento de sucos e polpas de frutas com fins diversos, os processos de membranas são atrativos, pois permitem obter produtos de alta qualidade, uma vez que são utilizadas baixas temperaturas. Dependendo do diâmetro do poro da membrana, é possível fracionar ou concentrar diferentes componentes.

A concentração do licopeno por microfiltração é um processo viável, fornecendo resultados compensadores. O licopeno, apesar de possuir pequena massa molecular, fica na fração retida, pois se liga a outras moléculas, como as de proteína, pectina e lipídio (HURST, 2002). Esta propriedade pode proporcionar aplicações do concentrado de licopeno em escala industrial.

O licopeno vem sendo destaque após vários estudos epidemiológicos, que demonstram uma relação inversa entre o consumo de alimentos fontes de licopeno e o risco de câncer, doenças cardiovasculares e outras doenças crônicas (CLINTON, 1998; NGUYEN; SCHWARTZ, 1999). O teor de licopeno na goiaba é bastante superior ao contido no tomate, que é a fonte mundialmente mais conhecida deste carotenóide. A coloração rosada intensa de algumas variedades de goiaba se deve aos carotenóides presentes, sendo que o licopeno representa

mais de 80% dos carotenóides da fruta. A goiaba é uma das mais completas e equilibradas frutas em relação ao valor nutritivo. Vários estudos confirmam a riqueza da goiaba em inúmeras substâncias essenciais à saúde do ser humano.

Todas estas características nutricionais e funcionais vantajosas da goiaba são atualmente reconhecidas no mundo todo. Portanto, o aproveitamento da goiaba para a obtenção de licopeno concentrado apresenta um grande potencial (SANJINEZ ARGANDOÑA, 2005).

Nesse contexto, o objetivo geral deste trabalho foi estudar as condições de concentração do licopeno da polpa de goiaba utilizando o processo de microfiltração. Os objetivos específicos foram:

- Estudar o comportamento reológico da polpa de goiaba, uma vez que a mesma apresenta viscosidade elevada;
- Estudar o efeito da hidrólise enzimática na viscosidade e no teor de licopeno da polpa de goiaba, visando facilitar o processo de microfiltração;
- Estudar as melhores condições de temperatura e pressão transmembrana na microfiltração da polpa de goiaba hidrolisada;
- Quantificar o efeito *fouling* e a polarização da concentração e da camada polarizada, por meio da determinação das resistências ao fluxo de permeado;
- Avaliar o ajuste da curva de fluxo de permeado ao modelo matemático baseado na teoria de renovação de superfície;
- Avaliar os efeitos do processo de microfiltração no teor de licopeno e na qualidade físico-química dos produtos obtidos (retido e permeado).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Goiaba

A goiaba (*Psidium guajava* L.), da família Myrtaceae, é considerada a espécie mais conhecida e importante economicamente dentre o gênero *Psidium*, que agrupa mais de 150 espécies de árvores e arbustos. A fruta, originária das áreas tropicais americanas, ocorre de forma natural desde o México até o sul do Brasil, sendo atualmente cultivada em todas as regiões tropicais e subtropicais do mundo (PEREIRA, 1995; LIMA et al., 1999).

Os maiores produtores mundiais de goiaba são a Índia, China, Tailândia, México e Paquistão (FAO, 2006). O Brasil também é considerado um grande produtor, chegando a produzir 408.283 toneladas em 2004, sendo que as regiões nordeste e sudeste são as maiores produtoras da fruta (IBGE, 2006). A Figura 1 mostra os dados do IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística) da produção de goiaba em cada região do Brasil do ano de 2001 até 2004. Nesse período, a produção nacional cresceu 45%, sendo que esse aumento se deve, principalmente, à região Nordeste, responsável por 53% da produção total do país em 2004. O estado de Pernambuco é o maior produtor da fruta, sendo responsável por cerca de 41% da produção nacional. São Paulo é o segundo estado mais representativo, produzindo 29,5% do total. Bahia e Goiás representam 8,5 e 5,5%, respectivamente.

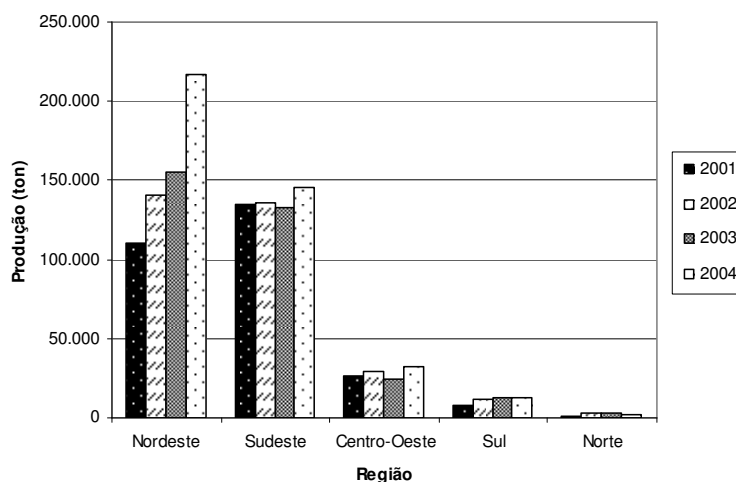


Figura 1 - Produção de goiaba (2001 a 2004) em cada região do Brasil (IBGE, 2006).

No Brasil, a cultura da goiaba apresenta grande importância sócio-econômica, dadas as suas amplas e variadas formas de utilização. Sua produção está direcionada principalmente para as indústrias de sucos, polpas, compotas, geléias, goiabadas, sorvetes e outros produtos sofisticados como “guatchup” (molho similar ao ketchup, feito com polpa de goiaba), possuindo grandes possibilidades de exportação. Atualmente, mediante investimentos em adubação, podas programadas e irrigação, a produção voltada para o consumo *in natura* tem crescido consideravelmente. Os avanços e investimentos na produção estão gerando frutos de melhor qualidade que podem ser aceitos tanto pela indústria quanto pelo mercado *in natura* (GONZAGA NETO; SOARES, 1994; ARGANDOÑA, 1999; TODA FRUTA, 2006).

A goiabeira é considerada uma planta rústica e pouco exigente em solo (PEREIRA; MARTINEZ JÚNIOR, 1986) e, apesar de não ter grande porte, possui elevada capacidade produtiva ($60-100 \text{ t.ha}^{-1}$) quando comparada a outras frutíferas. A época de produção no Brasil encontra-se entre janeiro e março, com pico em fevereiro, porém, através da poda e irrigação, a colheita é possível ao longo do ano todo (NATALE et al., 1996). O ponto de colheita adequado irá depender do destino que se pretende dar às goiabas, sendo que as frutas destinadas ao suprimento de mercados distantes, ou à industrialização em outros centros, deverão ser colhidas firmes, ou seja, antes de adquirirem a textura macia característica de fruta comestível. As frutas destinadas ao processamento ou consumo local deverão adquirir o seu típico colorido amarelo na própria planta, porém devem estar ainda bem firmes (MEDINA et al., 1988).

As cultivares de goiabeira destinadas à produção de frutos para consumo *in natura* devem ter frutos com polpa de coloração preferencialmente branca, de tamanho médio ou grande, ovais, com poucas sementes, firmes e doces. As cultivares para fins industriais devem produzir frutos de tamanho médio, redondos, com polpa vermelha, espessa e não muito aquosa, com pouca semente, sólidos solúveis de 8,0 a 12,0 °Brix, pH de 3,8 a 4,3 e acidez entre 0,35 e 0,63%, expressa em ácido cítrico (GONZAGA NETO, 1990).

As principais características a serem consideradas na goiaba são: comprimento, diâmetro, peso, forma, sabor, valor nutritivo, espessura da polpa, coloração e rugosidade da casca. O peso pode variar de 50 a 200g; a forma, de redonda a piriforme com pescoço longo; sabor e valor nutritivo muito variáveis, encontrando-se frutos muito doces e extremamente ácidos entre as variedades; espessura da polpa entre menos de 1cm e aproximadamente 2cm; coloração da casca em frutos maduros de verde a amarela e da polpa, do branco ao vermelho intenso, passando pelo amarelo e rosa. Tais características podem, entretanto, apresentar variações não só em função do estágio de maturação, mas em função da variedade das frutas (MEDINA et al., 1988; PEREIRA, 1995).

Ao longo dos anos surgiram diferentes variedades de goiaba, resultado do esforço dos produtores e das instituições de pesquisa para a obtenção de uma fruta de melhor qualidade. Segundo Santos et al. (1998), dentre os pesquisadores brasileiros que se destacaram estão Queiroz Pinto (1976) na Bahia, Manica et al. (1981) em Minas Gerais, Gonzaga Neto et al. (1986, 1987, 1991) em Pernambuco, e Pereira (1984) em São Paulo. No Brasil, as variedades mais conhecidas são: Cascuda de Pariguera-Açu, Kumagai, Sassaoka, Pedro Sato, Chinesa, Ogawa, Yamamoto, Rica, Século XXI, Indiana Vermelha, IAC-4 e Paluma (Figura 2).



Figura 2 - Goiaba (*Psidium guajava* L.) - variedade Paluma.

A variedade Paluma, com cerca de 2.000.000 de mudas distribuídas nos últimos anos, é atualmente a mais difundida no Brasil, sendo seus frutos destinados à industrialização. Entretanto, é importante ressaltar que a qualidade e a conservação de seus frutos vêm propiciando a comercialização de parte significativa de sua produção como fruta fresca de mesa. A Paluma é resultante de uma seleção massal (coleta das sementes dos indivíduos de uma população que mostram uma ou mais características desejáveis, como potencial de alto rendimento ou resistência a doenças, e uso daquelas sementes para o plantio da próxima safra) efetuada pela Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinária de Jaboticabal, tendo sido selecionada a partir de um lote de plantas oriundas de sementes da variedade *Ruby Supreme* (PEREIRA; MARTINEZ JÚNIOR, 1986). Sua planta apresenta elevada eficiência produtiva, quando comparada a outras variedades. Seus frutos são grandes, piriformes com pescoço curto e casca lisa. A polpa é firme, espessa (1,3 a 2,0 cm), de cor vermelha intensa e sabor agradável, graças ao elevado teor de sólidos solúveis (aproximadamente 10º Brix) e equilibrada acidez (PEREIRA, 1995; CORRÊA et al., 2004).

De acordo com Pereira (1995), a goiaba é uma das mais completas e equilibradas frutas em relação ao valor nutritivo, destacando-se seus teores de vitaminas A e C, além de importantes elementos minerais como cálcio, fósforo e potássio. Carvalho (1999) considera também os teores de vitaminas do complexo B, como tiamina e niacina, e apresenta o teor de ácido ascórbico (vitamina C) da goiaba como sendo um dos mais altos entre as frutas tradicionais, estando, segundo o autor, inferior apenas ao da acerola. Entretanto, de acordo com Aranha (1997), o camu-camu é a fruta que apresenta maior teor de vitamina C (2700 mg de vitamina C/ 100g de polpa). Na Tabela 1 estão apresentadas algumas características físico-químicas e a composição centesimal da polpa de goiaba.

Vários estudos confirmam a riqueza da goiaba em inúmeras substâncias essenciais à saúde do ser humano (LIMA et al., 1999; BRAMLEY, 2000). No entanto, podem ocorrer grandes variações nos teores de componentes nutritivos, devido à variedade do fruto, estágio de maturação no momento da colheita, condições climáticas durante o desenvolvimento dos frutos e procedimentos

durante o cultivo (CARVALHO, 1999). Segundo Kavati (1997), além do alto teor de vitamina C, com 183,5 mg/100 g de fruta, bastante superior ao da laranja (cerca de 53,2 mg/100g), a goiaba também é rica em fibras, que varia de 4,0 a 5,6 mg/100g de fruta contra os 0,5-2,7 mg contidos em 100 g de laranja, e em licopeno, cujo teor é da ordem de 5,4 a 6,5 mg/100g de polpa de goiaba, bastante superior ao contido no tomate (3,1 mg/100g), que é a fonte mais conhecida de licopeno.

Tabela 1 – Composição físico-química da polpa de goiaba.

Determinação	Teor¹	Teor²	Teor³
Umidade (%)	88,20	85,76	80,72
Proteínas (%)	n.d.	n.d.	0,81
Lipídios (%)	n.d.	n.d.	0,38
Fibra (%)	4,75	5,01	6,01
Açúcares redutores (%)	4,86	4,00	11,27
Açúcares totais (%)	5,65	6,24	17,28
Cinzas (%)	n.d.	0,41	0,81
pH	4,04	5,00	n.d.
Sólidos solúveis (°Brix)	8,83	11,51	n.d.
ATT*	0,55	0,30	n.d.

¹Salgado; Guerra; Melo Filho, 1999; ²Vasques, 2003; ³ USP, 2006

*Acidez (g/100g expressa em ácido cítrico)

A coloração rosada da goiaba se deve aos carotenóides presentes, sendo que o licopeno representa mais de 80% dos carotenóides da fruta. Padula e Rodriguez-Amaya (1986) estudaram, no Brasil, a variedade IAC-4 e outras variedades desconhecidas dos estados de Pernambuco e Ceará. Os carotenóides de goiaba IAC-4 foram identificados como β -caroteno, ζ -caroteno, γ -caroteno, zeinoxantina, licopeno, 5,6,5',6'- diepoxi- β -caroteno e 5,8-epoxi-3,3'-trihidroxi- β -caroteno. Para essa mesma variedade, Mercadante, Steck e Pfander (1999), isolaram 16 carotenóides: fitoflueno, (*todo*-E)- β -caroteno, (9Z)- β -caroteno, (13Z)- β -caroteno, (15Z)- β -caroteno, (*todo*-E)- γ -caroteno, (*todo*-E)-licopeno, (9Z)-licopeno, (13Z)-licopeno, (15Z)-licopeno, (*todo*-E,3R)- β -criptoxantina, (*todo*-E,3S,5R,8S)- β -

criptoflavina, (*todo*-E,3R)-rubixantina, (*todo*-E,3R,3'R,6R)-luteína, (*todo*-E,3S,5R,6R,3'S,5'R,8'S)-neocromo e (*todo*-E,3S,5R,6R,3'S,5'R,8'R)-neocromo. Além destes, outros estudos confirmam que o licopeno é o principal carotenóide presente na goiaba, com níveis de 44,8 a 69,0 µg/g em goiaba madura *in natura* (PADULA; RODRIGUEZ-AMAYA, 1987; WILBERG, 1992; WILBERG; RODRIGUEZ-AMAYA, 1995). No trabalho de Porcu (2004), que avaliou o efeito do processamento industrial de goiabas, o teor de licopeno encontrado para a goiaba da variedade Paluma foi de $85,2 \pm 4,7$ µg/g.

Todas estas características vantajosas da goiaba em relação a outras frutas são atualmente reconhecidas no mundo todo. Portanto, o seu aproveitamento na forma de produtos processados apresenta um grande potencial a ser utilizado (SANJINEZ ARGANDOÑA, 2005).

2.2 Alimento funcional

A relação entre alimentos e benefícios para a saúde faz parte da sabedoria popular há milênios, no entanto, somente a pouco mais de uma década, a ciência voltou-se para esse tema (KANASHIRO, 2006).

Alimento funcional é aquele alimento ou ingrediente que, além das funções nutricionais básicas, quando consumido como parte da dieta usual, produz efeitos metabólicos e/ou fisiológicos e/ou benéficos à saúde, como a redução do risco ou prevenção de determinadas doenças. Sua eficácia e segurança devem ser asseguradas por estudos científicos (HASLER, 1998; SBAF, 2006).

Os alimentos funcionais não são remédios e, portanto, não podem curar doenças, mas apresentam componentes ativos (Tabela 2) capazes de prevenir ou reduzir o risco de algumas doenças, dentre as quais as mais investigadas são as cardiovasculares, câncer, hipertensão, diabetes, doenças inflamatórias, intestinais, afecções reumáticas e mal de Alzheimer (GOLDBERG, 1994; SBAF, 2006).

Tabela 2 - Principais compostos funcionais investigados pela ciência.

Componentes ativos	Propriedades benéficas	Exemplos de alimentos funcionais que contêm o componente
Isoflavonas	Ação estrogênica (reduz sintomas menopausa) e anti-câncer	Soja e derivados
Proteínas de soja	Redução dos níveis de colesterol	Soja e derivados
Ácidos graxos ômega-3 (EPA e DHA)	Redução do LDL-colesterol; ação antiinflamatória. Indispensável para o desenvolvimento do cérebro e retina de recém-nascidos	Peixes marinhos como sardinha, salmão, atum, anchova, arenque, etc
Ácido α -linolênico	Estimula o sistema imunológico e tem ação antiinflamatória	Óleos de linhaça, colza, soja, nozes e amêndoas
Catequinas	Reduzem a incidência de certos tipos de câncer, reduzem o colesterol e estimulam o sistema imunológico.	Chá verde, cerejas, amoras, framboesas, mirtilo, uva roxa, vinho tinto
Licopeno	Antioxidante, reduz níveis de colesterol e o risco de certos tipos de câncer, como de próstata.	Tomate e derivados, goiaba vermelha, pimentão vermelho, melancia
Luteína e Zeaxantina	Antioxidantes; protegem contra degeneração macular	Folhas verdes (luteína) e milho (zeaxantina)
Indóis e Isotiocianatos	Indutores de enzimas protetoras contra o câncer, principalmente de mama	Couve flor, repolho, brócolis, couve de bruxelas, rabanete, mostarda
Flavonóides	Atividade anti-câncer, vasodilatadora, antiinflamatória e antioxidante	Soja, frutas cítricas, tomate, pimentão, alcachofra, cereja, salsa, etc
Fibras solúveis e insolúveis	Reduz risco de câncer de cólon, melhora funcionamento intestinal. As solúveis podem ajudar no controle da glicemia e no tratamento da obesidade, pois dão maior saciedade.	Cereais integrais como aveia, centeio, cevada, farelo de trigo, etc, leguminosas como soja, feijão, ervilha, etc, hortaliças com talos e frutas com casca
Prebióticos - frutooligossacarídeos, inulina	Ativam a microflora intestinal, favorecendo o bom funcionamento do intestino	Extraídos de vegetais como raiz de chicória e batata yacon
Sulfetos alílicos (alil sulfetos)	Reduzem colesterol, pressão sanguínea, melhoram o sistema imunológico e reduzem risco de câncer gástrico	Alho e cebola
Lignanas	Inibição de tumores hormônio-dependentes	Linhaça, noz moscada
Tanino	Antioxidante, anti-séptico, vaso-constritor	Maçã, sorgo, manjeriço, manjerona, sálvia, uva, caju, soja, etc
Estanóis e esteróis vegetais	Reduzem risco de doenças cardiovasculares	Extraídos de óleos vegetais como soja e de madeiras
Probióticos - Bifidobactérias e Lactobacilos	Favorecem as funções gastrointestinais, reduzindo o risco de constipação e câncer de cólon	Leites fermentados, iogurtes e outros produtos lácteos fermentados

Fonte: SBAF, 2006.

Quatro possíveis mecanismos podem ser considerados para tornar um alimento mais funcional: eliminação de componentes que apresentam um efeito fisiológico negativo, aumento da concentração do componente que contribui com

aspectos benéficos, adição de um novo componente que tenha características benéficas e substituição parcial de um componente negativo por outro positivo, sem afetar o valor nutricional do alimento (GIBSON; FULLER, 1998 apud HURST, 2002).

Atualmente os brasileiros enfrentam um avanço das doenças crônicas degenerativas devido a um estilo de vida desequilibrado que envolve maus hábitos alimentares e sedentarismo. O consumo regular desses alimentos pode ser uma alternativa para conter o avanço dessas doenças (NEUMANN; ABREU; TORRES, 2000).

A utilização de certos alimentos na redução do risco de doenças é considerada há milhares de anos, mas somente nos últimos 15 anos o termo alimento funcional passou a ser adotado e disseminado. O conceito de alimento funcional surgiu no Japão nos anos 80 e hoje, nesse país, já existem cerca de 200 tipos diferentes de alimentos funcionais. Além do mercado japonês, o de países europeus e o norte americano a cada dia apresentam novidades nesse segmento. No Brasil, o mercado está em crescimento, mas ainda ocupa uma posição defasada em relação aos países citados. No entanto, os alimentos funcionais, com seu apelo de promover a saúde e o bem estar, bem como prevenir doenças, reduzindo os custos com saúde, trazem oportunidades potenciais para a indústria de alimentos nacional (PASTORE, 2006; SBAF, 2006).

2.3 Carotenóides

Os carotenóides formam um dos grupos de pigmentos mais difundidos na natureza, sendo responsáveis pela coloração amarela, laranja e vermelha de grande número de frutas, folhas e algumas flores (BOBBIO; BOBBIO, 2001).

A importância dos carotenóides não é somente atribuída à cor que eles conferem a alguns vegetais, mas também aos benefícios à saúde, tanto pela atividade pró-vitâmica A que alguns destes compostos apresentam, como pelas suas ações antioxidante e imunomoduladora. Tais benefícios levam à diminuição do risco de doenças degenerativas como o câncer, degeneração macular e

doenças cardiovasculares, sendo, portanto, bastante investigados (SGARBIERI; PACHECO, 1999; RODRIGUEZ-AMAYA, 2002a; SANJINEZ ARGANDOÑA, 2005). Estudos mostram a relação entre o aumento no consumo de alimentos ricos em carotenóides e a diminuição no risco de várias doenças (OLSON, 1999; SGARBIERI; PACHECO, 1999; GARDNER et al., 2000).

A propriedade antioxidante destes compostos está relacionada à desativação de radicais livres e ao seqüestro do oxigênio singlete (forma mais reativa do oxigênio). A capacidade do carotenóide seqüestrar oxigênio singlete está ligada ao sistema de duplas ligações conjugadas (DiMASCIO; KAISER; SIES, 1989).

Geralmente, os carotenóides são compostos de 40 átomos de carbono, tendo uma série de duplas ligações conjugadas, que constituem o cromóforo responsável pela absorção de luz na região do visível. Podem ser acíclicos ou ciclizados em uma ou ambas as extremidades. Sua estrutura é tetraterpenóide, constituída por oito unidades isoprenóides de cinco carbonos, ligadas de tal forma que a molécula é linear e simétrica, com a ordem invertida no centro. De acordo com o tipo e teor de carotenóides, surgem as várias cores características de muitos alimentos. Quimicamente, distinguem-se dois grupos de carotenóides: os carotenos, constituídos por hidrocarbonetos, e as xantofilas ou oxicarotenóides, que contém substituintes com oxigênio, como os grupos epóxi, furanoxi, hidroxí (monol, diol, polióis), metoxi, ceto ou carboxi (GROSS, 1991; FERREIRA, 2001; PORCU, 2004). Estes compostos existem na natureza principalmente na configuração *trans*, a forma mais estável (RODRIGUEZ-AMAYA, 2002a).

A degradação de *trans*-carotenóides se dá por complexos mecanismos de reação, com a formação de *cis*-carotenóides por isomerização e de epoxicarotenóides e apocarotenóides como produtos iniciais da oxidação enzimática ou não enzimática, chegando, por meio de fragmentações sucessivas, a compostos de baixa massa molecular (RODRIGUEZ-AMAYA, 1999b).

A cadeia poliênica, responsável pelas propriedades especiais e desejáveis dos carotenóides, é também causa de sua instabilidade, isto é, susceptibilidade à

isomerização e oxidação. As condições que conduzem a isso ocorrem durante o preparo doméstico, processamento industrial e estocagem de alimentos. Calor, luz e ácidos promovem a isomerização de carotenóides *trans* para a forma *cis*, com ligeira perda de cor e atividade biológica. A oxidação, principal causa da degradação, depende da disponibilidade de oxigênio, do tipo de carotenóide presente, do seu estado físico e da matriz alimentar, sendo estimulada pela presença de luz, calor, metais, enzimas e peróxidos (RODRIGUEZ-AMAYA, 2002b).

Os carotenóides, por sua composição e estrutura, são solúveis em lipídios e em seus solventes e, normalmente, são estáveis ao pH dos alimentos processados, podendo ser usados como corantes para alimentos, por serem inócuos ou terem baixa toxidez (BOBBIO; BOBBIO, 2001). A estrutura de alguns carotenóides é mostrada na Figura 3.

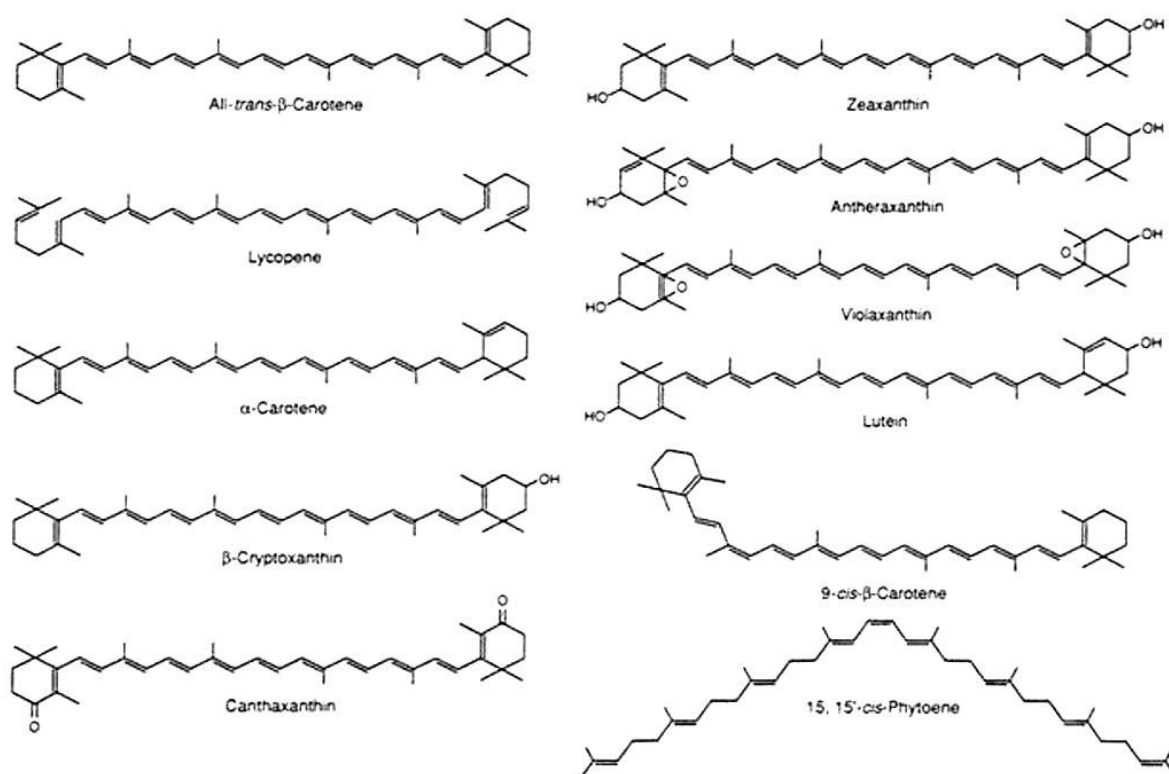


Figura 3 - Estrutura de alguns carotenóides comuns em alimentos.

A composição dos carotenóides de um alimento pode variar devido aos seguintes fatores: cultivar ou variedade do vegetal, parte da planta analisada, estágio de maturação, condições pós-colheita, localização geográfica do cultivo (efeito climático) e modo de preparo para o consumo (RODRIGUEZ-AMAYA, 1997).

Pela grande variedade de alimentos caratenogênicos encontrados no Brasil, considera-se importante o seu aproveitamento para beneficiar a saúde da população e impulsionar a comercialização destes produtos no mercado interno e externo (RODRIGUEZ-AMAYA, 2002a).

2.3.1 Licopeno

O licopeno é um importante carotenóide que vem sendo destaque após vários estudos epidemiológicos que demonstram uma relação inversa entre o consumo de alimentos fontes de licopeno e o risco de câncer, doenças cardiovasculares e outras doenças crônicas (CLINTON, 1998; NGUYEN; SCHWARTZ, 1999).

Caracterizado por uma estrutura simétrica e acíclica, o licopeno, cuja massa molecular é de 536,85Da, é constituído somente por átomos de carbono e hidrogênio, contendo 11 ligações duplas conjugadas e 2 ligações não conjugadas (RODRIGUEZ-AMAYA, 1999a; SHI; MAGUER, 2000). Esse sistema de duplas ligações conjugadas constitui o cromóforo responsável pelo seu poder corante, sendo responsável pela coloração vermelho-alaranjada de vegetais nas quais está presente. As principais fontes de licopeno podem ser encontradas em tomate, goiaba vermelha, melancia, mamão e pitanga (RODRIGUEZ-AMAYA, 1999b). A concentração de licopeno contida em cada uma dessas fontes é mostrada na Tabela 3.

Essa função antioxidante do licopeno tem sido muito investigada e possivelmente está associada aos efeitos das dietas ricas em licopeno na contribuição da redução dos riscos da ocorrência de câncer de esôfago, gástrico, próstata, pulmão, e benefícios para câncer de pâncreas, cólon, reto, cavidade oral,

seio e cervical. Além disso, são relatados casos em que o consumo de licopeno está sendo inversamente associado com o risco de infarto do miocárdio (CLINTON, 1998; GIOVANNUCCI, 1999, LUGASI et al., 2003).

Tabela 3 – Concentração de licopeno em frutas nacionais.

Fonte	Cultivar	Origem da amostra	Licopeno ($\mu\text{g/g}$)	Referência
Goiaba	IAC-4	São Paulo	53 ± 6	Padula e Rodriguez-Amaya, 1986
(Psidium guajava)	Paluma	São Paulo	85 ± 5	Porcu, 2004
	Ogawa	São Paulo	58 ± 9	Kimura e Rodriguez-Amaya, 2002
Mamão	Formosa	São Paulo	19 ± 4	Rodriguez-Amaya, 1999b
(Carica papaya)	Tailândia	Bahia	40 ± 6	Kimura e Rodriguez-Amaya, 2002
Melancia	Crimson Sweet	São Paulo	36 ± 5	Niizu, 2003
(Citrullus lanatus)	Crimson Sweet	Goiás	35 ± 2	Niizu, 2003
Pitanga		Pernambuco	73 ± 1	Cavalcante, 1991
(Eugenia uniflora)		Paraná	14 ± 5	Porcu, 2004
		São Paulo	71 ± 9	Porcu, 2004
Tomate	Santa Cruz	São Paulo	31 ± 20	Tavares e Rodriguez-Amaya, 1994
(Lycopersicon esculentum)	Carmem	São Paulo	35 ± 10	Niizu, 2003

Entre os carotenóides, o licopeno é um dos mais abundantes no corpo humano, sendo sua alta concentração devida, principalmente, ao consumo de alimentos fontes. Como o organismo humano não é capaz de sintetizá-lo, eles são obtidos exclusivamente por meio da dieta alimentar. A quantidade sugerida de ingestão de licopeno varia de 4 a 35mg/dia (MORITZ; TRAMONTE, 2006).

No entanto, a estrutura e a propriedade física e química do licopeno presente nos alimentos irão determinar o seu aproveitamento pelo organismo. A biodisponibilidade dos constituintes do alimento é um processo complexo, que

envolve a digestão, a captação intestinal e sua absorção, distribuição para os tecidos e sua utilização por eles (BRAMLEY, 2000; MORITZ; TRAMONTE, 2006).

Estudos mostram que existem vários fatores que podem interferir na biodisponibilidade do licopeno, tais como absorção intestinal, quantidade de licopeno no alimento fonte, formas de apresentação (isômeros e sintéticos), presença da matriz alimentar, presença de outros nutrientes na refeição (como gordura, fibra, outros carotenóides, entre outros), ingestão de drogas, processamento do alimento, além da individualidade biológica e do estado nutricional do indivíduo (BRAMLEY, 2000). Trabalhos sobre a biodisponibilidade do licopeno têm sido desenvolvidos a partir do tomate e seus produtos, pelo fato de ser considerado a fonte mais comumente consumida mundialmente (MORITZ; TRAMONTE, 2006).

Apesar do licopeno estar presente nos alimentos, em sua maioria, na forma de *trans*-isômero (80% a 97%), parecem ser os *cis*-isômeros a forma mais encontrada e a mais bem absorvida no corpo humano, devido ao seu comprimento reduzido e sua melhor solubilidade nas micelas. Estudos demonstram que o processamento térmico controlado dos tomates e de seus produtos melhora a biodisponibilidade do licopeno, devido à modificação de sua forma isomérica e à liberação da matriz do alimento. A gordura dietética também influencia na absorção do licopeno. Para que o carotenóide seja absorvido, é necessário que ele seja incorporado às micelas, e a sua formação é dependente da presença de gordura no intestino. Além disso, todas as formas de licopeno são regularmente solúveis em água, mas devido à sua estrutura química, é um componente não polar que dissolve muito melhor em óleo (MORITZ; TRAMONTE, 2006).

Com o crescente interesse no licopeno, devido aos seus benefícios à saúde, a estabilidade durante o processamento e armazenagem de alimentos têm sido, cada vez mais, objeto de atenção (XIANQUAN et al., 2005).

Calor, luz, oxigênio e diferentes matrizes alimentares são fatores que têm efeito na isomerização e oxidação do licopeno. O licopeno é relativamente estável durante o processamento de alimentos, a não ser quando são usadas

temperaturas muito altas ou durante um longo tempo de aquecimento. Com o calor, a isomerização pode ocorrer durante o processamento, entretanto durante o armazenamento ocorre a reisomerização. Luz e oxigênio devem ser evitados por um tempo longo de estocagem. A auto-oxidação pode causar a fragmentação final da molécula de licopeno, induzindo à formação de off-flavor (XIANQUAN et al., 2005).

Os efeitos do conteúdo de umidade e da temperatura, que são as principais condições relacionadas ao armazenamento, ainda não são completamente entendidos. Em função disso, uma investigação mais profunda do mecanismo e cinética de isomerização e auto-oxidação do licopeno é necessária para definir as condições ótimas de armazenamento para vários produtos ricos em licopeno. Alguns resultados experimentais controversos podem ser devidos aos diferentes efeitos protetores em diferentes matrizes alimentares (XIANQUAN et al., 2005). Em estudo realizado por Ferreira (2001), foi investigada a degradação do licopeno em goiaba liofilizada, estocada à temperatura ambiente, na presença e ausência de luz. A grande susceptibilidade do licopeno à degradação em sistemas modelos não se confirmou no alimento liofilizado, mostrando a influência marcante da matriz alimentar.

2.4 Reologia

Reologia é a ciência que estuda a deformação e o escoamento da matéria, sob a influência de forças externas (SCHRAMM, 1994).

O conhecimento do comportamento reológico de produtos alimentícios é importante em diversas aplicações, tais como: projetos e avaliação de processos de engenharia; determinação da funcionalidade de um ingrediente no desenvolvimento de um produto; controle de qualidade e vida-de-prateleira e na correlação com a análise sensorial de um produto (HOLDSWORTH, 1993). A crescente necessidade e procura dos parâmetros reológicos para os diversos fluidos manipulados nas indústrias de alimentos está ligada também à grande

importância econômica que estes fluidos e equipamentos de manipulação representam atualmente (VIDAL-BEZERRA, 2000).

Um fluido define-se como uma substância que se deforma continuamente quando se submete a um esforço constante, sem se importar quão pequeno seja este esforço. De todas as propriedades dos fluidos, a viscosidade requer uma maior atenção no estudo do fluxo de um fluido. A viscosidade é a medida da força de atrito interna de um fluido, o qual oferece resistência ao movimento de uma camada de fluido sobre uma outra adjacente (HAMINIUK, 2005). Um exemplo da classificação simples do comportamento reológico dos fluidos é apresentado na Figura 4.

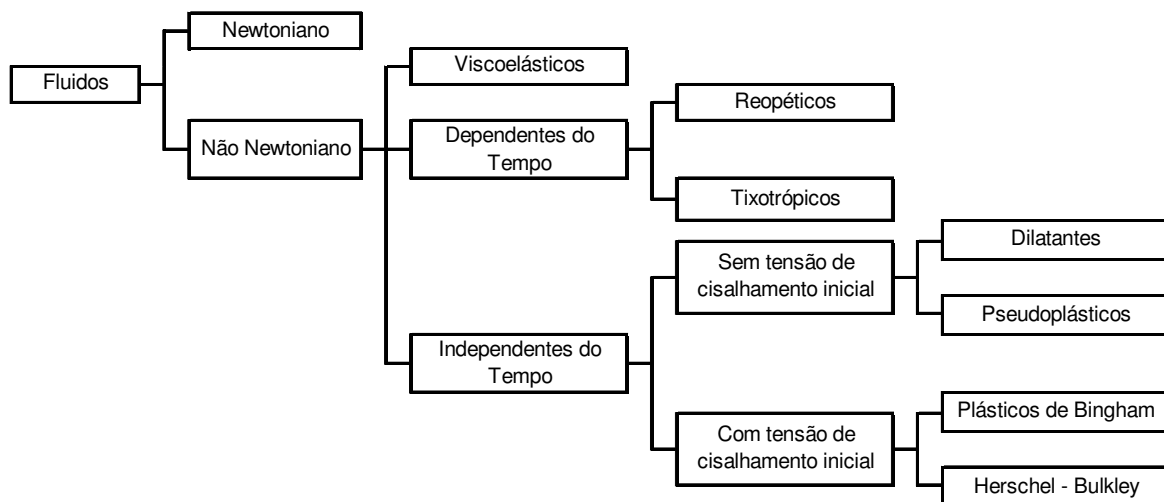


Figura 4 - Classificação dos fluidos segundo comportamento reológico (STEFFE, 1996 apud HAMINIUK, 2005).

Os fluidos newtonianos apresentam viscosidade constante, ou seja, são caracterizados por uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação, como mostrado na Equação 1 (HOLDSWORTH, 1993).

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (1)$$

onde:

τ = tensão de cisalhamento (N/m² ou Pa)

η = viscosidade absoluta ou dinâmica (Pa.s)

$\dot{\gamma}$ = taxa de deformação (s⁻¹)

Alguns exemplos de alimentos que apresentam comportamento newtoniano são os sucos de frutas clarificados, leite, óleo refinado e soluções de sacarose (HOLDSWORTH, 1971).

Para fluidos não-newtonianos, a viscosidade a uma determinada taxa de deformação é denominada “viscosidade aparente” (η_a), que é definida como a razão entre a tensão de cisalhamento (τ) e a taxa de deformação ($\dot{\gamma}$).

$$\eta_a = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (2)$$

onde:

η_a = viscosidade aparente (Pa.s)

Nos fluidos não-newtonianos, a tensão de cisalhamento não é diretamente proporcional à taxa de deformação, ou seja, a viscosidade aparente depende da tensão de cisalhamento ou do tempo de aplicação do esforço cortante (FOUST et al., 1982).

Os fluidos não-newtonianos independentes do tempo (Figura 5) são classificados como:

- pseudoplásticos: a viscosidade aparente diminui com o aumento da tensão de cisalhamento. Exemplos: sucos e polpas de frutas e vegetais.
- dilatantes: a viscosidade aparente aumenta com o aumento da tensão de cisalhamento. Exemplos: suspensões de amido e mel.
- plástico de Bingham: uma tensão de cisalhamento mínima deve ser excedida antes do escoamento principiar; a viscosidade aparente diminui com a tensão de cisalhamento. Exemplos: margarina e óleos vegetais.
- Herschel-Bulkey: apresentam uma tensão inicial como o plástico de Bingham mas, a partir desse ponto seu comportamento reológico é

semelhante aos dos fluidos pseudoplásticos. Exemplo: suco de laranja concentrado não clarificado.

Os fluidos não-newtonianos dependentes do tempo (Figura 6) são classificados como:

- tixotrópicos: apresentam uma diminuição da viscosidade aparente com o tempo, sob a ação de um esforço constante. Exemplos: maionese, iogurte, molho de tomate.
- reopéticos: apresentam um aumento da viscosidade aparente com o tempo, depois de se ter iniciado a aplicação do esforço constante. Exemplos: soluções de amido altamente concentradas.

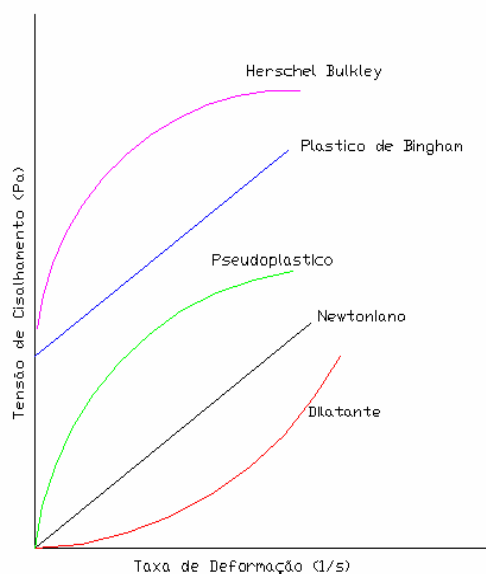


Figura 5 - Fluidos newtoniano e não-newtonianos independentes do tempo.

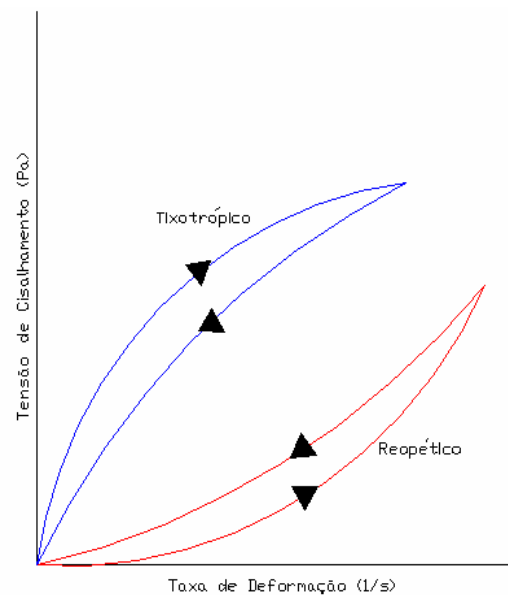


Figura 6 - Fluidos não-newtonianos dependentes do tempo.

Outra classe de fluidos não-newtonianos é a dos fluidos viscoelásticos, que apresentam, ao mesmo tempo, propriedades viscosas e elásticas. Clara de ovo é o exemplo típico do comportamento viscoelástico (RAO, 1977a,b apud SILVA, 2000).

Segundo Queiroz (1998), as referências que tratam da reologia de derivados de frutas estabelecem que a temperatura, a concentração de sólidos solúveis e o teor de pectina e de sólidos insolúveis são os elementos principais que respondem pelo comportamento reológico destes produtos.

As polpas de frutas apresentam um estado desordenado no repouso e quando submetidas a uma tensão de cisalhamento, suas moléculas ou partículas tendem a orientar-se na direção da força aplicada. Quanto maior a força aplicada, maior será a ordenação e menor a viscosidade aparente. Portanto, as polpas de frutas podem ser classificadas como fluidos pseudoplásticos, uma vez que a viscosidade aparente decresce com o aumento da tensão de cisalhamento (HOLDSWORTH, 1971).

Os modelos reológicos que geralmente descrevem o comportamento reológico de sucos e polpas de frutas são: Modelo de Ostwald-de-Waele (ou Lei da Potência) e o Modelo de Herschel-Bulkley (ou Lei da Potência Generalizada), sendo que este se diferencia do primeiro apenas pela inclusão do parâmetro de tensão inicial de cisalhamento (τ_0) (HOLDSWORTH, 1993). Os modelos são descritos a seguir:

$$\tau = K \dot{\gamma}^n \quad (\text{Ostwald-de-Waele}) \quad (3)$$

$$\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n \quad (\text{Herschel-Bulkley}) \quad (4)$$

onde:

τ = tensão de cisalhamento (N/m^2 ou Pa)

τ_0 = tensão inicial de cisalhamento (N/m^2 ou Pa)

$\dot{\gamma}$ = taxa de deformação (s^{-1})

K = índice de consistência (Pa.s^n)

n = índice de comportamento do fluido (adimensional)

Para fluidos pseudoplásticos, o índice de comportamento do fluido (n) é menor que a unidade e, quanto menor este valor, mais intenso é o comportamento

pseudoplástico. O valor de n diminui com o aumento do teor de sólidos e usualmente é pouco afetado pela temperatura. O valor do índice de consistência (K) eleva-se com o aumento do teor de sólidos e também varia com a temperatura (HOLDSWORTH, 1971).

O modelo proposto por Mizrahi-Berk é um outro modelo reológico que também tem se ajustado à maioria dos reogramas de polpas e sucos de frutas. Esse modelo foi inicialmente empregado para descrever o comportamento reológico de suco de laranja concentrado (PELEGRINE, 1999).

$$\tau^{0.5} = K_{OM} + K_M \dot{\gamma}^{n_M} \quad (\text{Mizrahi-Berk}) \quad (5)$$

onde:

τ = tensão de cisalhamento (N/m^2 ou Pa)

K_{OM} = raiz quadrada da tensão inicial de Mizrahi-Berk ($\text{Pa}^{0.5}$)

K_M = índice de consistência de Mizrahi-Berk ($\text{Pa}^{0.5} \cdot \text{s}^{n_M}$)

$\dot{\gamma}$ = taxa de deformação (s^{-1})

n_M = índice de comportamento do fluido (adimensional)

O efeito da temperatura na viscosidade aparente (η_a), a uma taxa de deformação específica, tem sido, normalmente, expresso por uma equação análoga à de Arrhenius, mostrada a seguir (HOLDSWORTH, 1971).

$$\eta_a = \eta_0 \exp \left(\frac{E_{at,\eta}}{RT} \right) \quad (6)$$

onde:

η_a = viscosidade aparente (Pa.s)

η_0 = constante (Pa.s)

$E_{at,\eta}$ = energia de ativação para escoamento viscoso (kcal.gmol^{-1})

R = constante dos gases ($1,987 \cdot 10^{-3} \text{kcal.gmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

T = temperatura absoluta (K)

Essa equação indica a tendência de diminuição da viscosidade aparente com o aumento da temperatura. De um modo geral, quanto maior a energia de ativação, maior será o efeito da temperatura sobre a viscosidade (HOLDSWORTH, 1971).

2.5 Tecnologia de membranas

Os processos de separação por membranas têm, nos últimos anos, deixado de ser apenas técnicas laboratoriais para serem utilizados industrialmente. Os bons resultados alcançados, principalmente nas indústrias químicas e de alimentos, permitem vislumbrar um futuro bastante promissor para essa tecnologia (MOURA, 2002).

Essa tecnologia não convencional de concentração e clarificação vêm sendo muito utilizada com o intuito de se reduzir o consumo de energia, assim como melhorar a qualidade dos alimentos processados e obter subprodutos de alto valor agregado (MULDER, 1991).

O processo envolve a separação de componentes de um fluido através de membranas especiais, conduzindo ao fracionamento, à purificação e à concentração desses compostos. Essa separação é baseada na massa e tamanho molecular, na forma dos compostos e nas interações com a superfície das membranas e outros componentes da mistura (STRATHMANN, 1990). Na prática, o mecanismo de separação ocorre de maneira mais complexa, devido à influência de diversos parâmetros, tais como: composição da membrana, configuração do equipamento, superfície da membrana, pressão, temperatura e condição de escoamento do fluido (KOSEOGLU; LAWHON; LUSAS, 1991).

Quando comparada aos processos convencionais, a tecnologia de membranas apresenta a vantagem de, geralmente, ser usada à temperatura ambiente, favorecendo, portanto, a preservação de nutrientes e constituintes de sabor, importantes para a qualidade do produto final (STRATHMANN, 1990).

2.5.1 Métodos de filtração

Nos processos de separação por membranas, podem ser utilizados dois métodos de filtração: a filtração convencional (dead end) e a filtração tangencial (crossflow filtration). A Figura 7 ilustra os dois métodos.

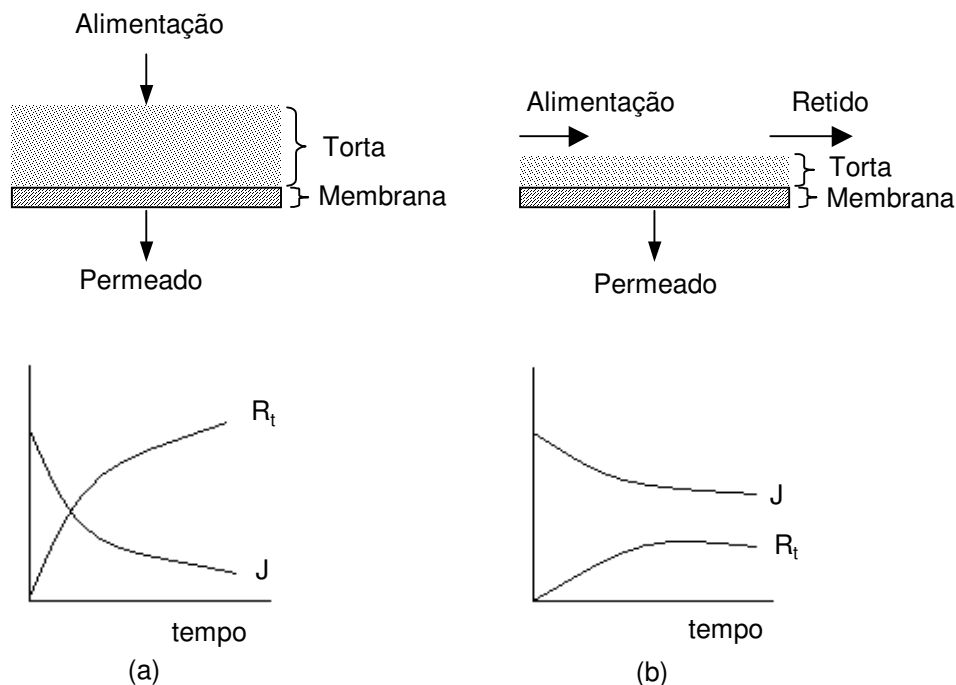


Figura 7- Esquema da filtração convencional ou perpendicular (a) e da filtração tangencial (b) e respectivos comportamentos de fluxo e de resistência (causada pela torta formada em função do tempo). J é o fluxo de permeado e R_t é a resistência ao fluxo causada pela torta (CHERYAN, 1998).

Na filtração convencional, o escoamento do fluido é perpendicular à superfície da membrana, gerando apenas o permeado ou filtrado. As partículas retidas no filtro formam rapidamente uma “torta” na sua superfície, resultando numa diminuição considerável do fluxo de permeado, sendo necessária a interrupção do processo para a limpeza ou substituição do filtro. Nesse caso, a separação é normalmente realizada numa faixa de partículas relativamente grandes, de tamanho de $1\mu\text{m}$ a $100\mu\text{m}$ (PAULSON; WILON; SPATZ, 1984).

No método de filtração tangencial por membranas, o escoamento do fluido é paralelo à superfície da membrana, gerando duas correntes distintas: a do permeado ou filtrado, constituída de componentes de tamanho menor que o dos

poros da membrana e que por eles atravessaram; e a do retido ou concentrado, enriquecida de solutos maiores, que não passaram através da membrana e podem ser recirculados no sistema. As partículas depositadas sobre a membrana são constantemente arrastadas pela própria corrente tangencial da alimentação, permitindo a manutenção do fluxo a um patamar mais alto ao longo do tempo. A filtração tangencial permite a separação de micropartículas e pode ser usada para soluções cuja concentração de solutos é mais alta, pode-se trabalhar com maior volume de matéria-prima e operar em sistemas contínuos (PAULSON; WILON; SPATZ, 1984; DZIEZAK, 1990).

2.5.2 Membranas

As membranas podem ser definidas como barreiras entre duas fases, que permitem a passagem de certos componentes de uma mistura, retendo outros de forma seletiva (CHERYAN, 1998).

A caracterização das membranas pode ser feita de acordo com sua estrutura morfológica, natureza (material) e configuração modular (CHERYAN, 1998).

Quanto à estrutura morfológica, as membranas podem ser simétricas (isotrópicas) ou assimétricas (anisotrópicas) e porosas ou densas. As membranas simétricas possuem poros de tamanho homogêneo ao longo de sua extensão e apresentam seletividade absoluta, isto é, conseguem reter 100% das partículas com diâmetro maior que o do poro nominal. As assimétricas apresentam uma diferença no tamanho do poro perpendicular à superfície, sendo que a camada com poros menores é responsável pela permeabilidade e a camada com poros maiores pela sustentação mecânica da membrana (DZIEZAK, 1990; CHERYAN, 1998).

As membranas porosas são como telas formadas de multicamadas de malhas muito pequenas, onde se formam caminhos, que são os poros. As partículas são retidas dentro ou na superfície da membrana, que é projetada para reter todas as partículas acima do seu tamanho de poro, mas que pode reter, até

mesmo, partículas menores que o poro. Existem membranas porosas simétricas e assimétricas, que são usadas, respectivamente, nos processos de micro e ultrafiltração (CHERYAN, 1998).

As membranas densas caracterizam-se por apresentarem apenas uma fase, não possuindo poros em sua estrutura. As membranas simétricas densas têm uma espessura variando entre 10 e 200 μm , e a resistência à transferência de massa através desse tipo de membrana é determinada pela sua espessura total. As assimétricas com pele densa caracterizam-se por uma pele fina na superfície da membrana. As camadas abaixo da pele são constituídas por vazios que servem de suporte mecânico à camada da pele. O processo de osmose inversa utiliza esse tipo de membrana (CHERYAN, 1998).

As membranas assimétricas podem, ainda, ser classificadas como compostas, que são constituídas por uma membrana assimétrica (porosa ou com pele densa) recoberta por uma camada ultrafina, em geral de um outro material (MULDER, 1991).

Uma grande variedade de materiais pode ser usada na confecção de uma membrana (PETRUS, 1997; CHERYAN, 1998; GIRARD; FUKUMOTO, 2000). De acordo com a evolução tecnológica, as membranas podem ser classificadas em quatro classes distintas:

- primeira geração: membranas derivadas de acetato de celulose que foram desenvolvidas originalmente para dessalinização da água do mar. Porém, deixaram de ser utilizadas por apresentarem limitações de temperatura (até 50°C) e de pH (3 a 8), alta sensibilidade ao ataque microbiano e baixa resistência aos agentes sanitizantes.
- segunda geração: elaboradas com polímeros sintéticos, principalmente derivados de polissulfona ou poliolefina. Foram introduzidas a partir de 1975, com diferentes composições químicas e propriedades funcionais, sendo mais resistentes à ação de ácidos e bases fortes e à temperatura. Possuem, contudo, limitação quanto à pressão de trabalho.

- terceira geração: são membranas constituídas de material cerâmico à base de óxido de zircônio ou alumina depositados sobre uma superfície de grafite. Possuem grande resistência mecânica, suportando altas pressões (20 bar); toleram toda faixa de pH (0 a 14) e temperaturas superiores a 400°C e são quimicamente inertes. Porém, apresentam como desvantagens o alto custo e a alta fragilidade.
- quarta geração: são as membranas feitas de fibra de carbono.

Em relação à configuração modular, as membranas podem ser de quatro tipos: tubular, quadro e placas, espiral e fibra oca ou capilar. Essas configurações são as estruturas que dão suporte e acondicionam a membrana e, segundo Rautenbach e Albrecht (1989) devem atender características de interesse, tais como: alta razão de área de permeação por volume ocupado, baixo custo de fabricação, facilidade de operação e de limpeza, além da possibilidade e facilidade de substituição da membrana.

A configuração tubular consiste em tubos de diâmetro relativamente grande (6 a 25 mm) sobre cuja parede interna está depositada a membrana. A solução de alimentação entra por dentro do tubo e o permeado o atravessa para o exterior. Comparada às outras configurações, é menos suscetível ao entupimento e mais fácil de limpar, podendo-se, também, trabalhar a altas pressões. No entanto, requer alta energia no bombeamento e não pode ser usada em fluidos com alta viscosidade, pela dificuldade em se controlar as condições de fluxo no tubo (DZIEZAK, 1990; PORTER, 1990).

No módulo de quadros e placas, as membranas planas são dispostas alternadamente entre cada placa, separada por um quadro, formando canais retangulares por onde o fluido passa. Esta característica é vantajosa na substituição das membranas, porém deve-se ter cuidado na montagem, para evitar vazamento (PAULSON; WILON; SPATZ, 1984; CHERYAN, 1998).

O módulo em espiral se constitui de várias camadas de membrana plana, suporte e espaçadores enrolados em um tubo coletor de permeado. Apesar de ser

um módulo compacto, com o menor custo por m² de área de membrana, tem como desvantagens a alta susceptibilidade ao entupimento e difícil limpeza (PORTER, 1990).

A configuração de fibra oca caracteriza-se por um cartucho que contém centenas de fibras de diâmetro reduzido. Na ultrafiltração, o fluido passa de dentro para fora dos canais, enquanto na osmose reversa, de fora para dentro. Essa configuração permite o uso de fluxo inverso para desbloqueio dos poros, mas o sistema é sensível ao entupimento e tem baixa tolerância às altas pressões (PAULSON; WILON; SPATZ, 1984).

2.5.2.1 Propriedades das membranas

Para serem efetivas num processo de separação, as membranas devem possuir as seguintes propriedades: alta permeabilidade e seletividade, estabilidade mecânica e térmica e resistência química (RAUTENBACH; ALBRECHT, 1989).

A permeabilidade de uma membrana representa a capacidade do solvente de atravessar a membrana, podendo ser definida como a quantidade de solvente que permeia a membrana em função da pressão aplicada (CHERYAN, 1998). A espessura, porosidade e diâmetro dos poros de uma membrana vão afetar a sua permeabilidade.

Para membranas de mesma característica morfológica, quanto maior a espessura da subcamada, maior será a resistência ao fluxo e, portanto, menor a taxa de permeação. A porosidade, que não deve ser confundida com o tamanho dos poros, é definida como uma relação entre a parte sólida e os poros da membrana, ou seja, a “quantidade de vazios” em sua estrutura. Quanto maior a porosidade da subcamada, menor será a resistência ao fluxo de solvente através da membrana. O diâmetro dos poros, que também afeta a permeabilidade de uma membrana, representa a média dos diversos tamanhos desses poros e auxilia na definição dos principais tipos de processos utilizados na separação por membranas. O diâmetro do poro pode ser indicado pela massa molecular de corte, que designa a massa molar do menor componente que será retido com uma

eficiência de pelo menos 95%. Para membranas de microfiltração, o diâmetro do poro é dado em μm (PETRUS, 1997).

A permeabilidade da membrana à água pura é denominada permeabilidade hidráulica, sendo fundamental na caracterização de uma membrana. O comportamento da membrana com água pura, entretanto, não tem relação com o seu comportamento quando utilizada com soluções complexas, com diferentes solutos e macromoléculas presentes. O fluxo de permeado com uma solução real pode chegar a menos que 5% de fluxo com água pura. Apesar disso, a permeabilidade hidráulica é o parâmetro de referência da integridade e eficiência do processo de limpeza de uma membrana, garantindo a reprodutibilidade dos resultados (MULDER, 1991).

A seletividade, outra propriedade importante das membranas, está relacionada a sua capacidade de retenção de determinados solutos, que pode ser afetada pelos seguintes fatores: tamanho e forma das partículas, tipo do material e configuração da membrana, concentração de substâncias retidas e adsorção de solutos na membrana. Uma medida da seletividade é a rejeição ou retenção aparente, pela qual assume-se que a probabilidade de uma partícula atravessar a membrana é máxima quando a sua rejeição é de 0% (MULDER, 1991; CHERYAN, 1998).

Quanto às propriedades de estabilidade mecânica e térmica e resistência química, Rautenbach e Albrecht (1989) afirmam que as mesmas dependem da natureza e da configuração modular da membrana, itens que foram abordados anteriormente.

2.5.3 Tipos de processo

No processo de separação por membranas, os componentes de misturas líquidas ou gasosas, de acordo com suas características moleculares, podem passar seletivamente através de uma membrana, movidos por uma força motriz que varia segundo os diferentes processos (CHERYAN, 1998). Esta força motriz

pode existir devido às diferenças de pressão, de concentração, de potencial elétrico ou de temperatura (SCOTT; HUGHES, 1996).

Dentre os processos de separação por membranas destacam-se: microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose inversa, eletrodialise, diálise, pervaporação e evaporação osmótica. Esses processos diferenciam-se quanto à força motriz necessária para que ocorra a separação, quanto às características e propriedades das membranas e quanto as suas aplicações (SCOTT; HUGHES, 1996).

Para a indústria de alimentos, os processos de maior interesse são a microfiltração, a ultrafiltração e a osmose inversa. Esses processos, cuja força motriz é a pressão e o método de filtração é tangencial, se diferem basicamente no tamanho médio dos poros das membranas filtrantes utilizadas em cada um deles, o que implica na necessidade de diferentes faixas de pressão transmembrana (PORTER, 1990).

A microfiltração utiliza membranas simétricas porosas, com diâmetro de poro na faixa entre 0,1 e 10 μm e pressão de 0,2 a 3,45 bar. Dentre as diversas aplicações da microfiltração estão a concentração ou separação de suspensões coloidais, a separação de emulsões e o pré-tratamento de soluções para a osmose inversa. A microfiltração também é muito utilizada na clarificação de bebidas e na filtração esterilizante de soluções sensíveis ao calor, devido a sua excelente retenção de microrganismos (PAULSON; WILON; SPATZ, 1984; RAUTENBACH; ALBRECHT, 1989; PORTER, 1990).

No processo de ultrafiltração, o termo massa molecular de corte é o mais usado para descrever a capacidade potencial de separação da membrana, que no caso é de 500 a 300.000 daltons (CHERYAN, 1998). Nesse processo, utiliza-se membranas assimétricas porosas, com diâmetro de poro entre 0,001 e 0,1 μm e pressão de 3,45 a 13,8 bar (PAULSON; WILON; SPATZ, 1984; DZIEZAK, 1990; SCOTT; HUGHES, 1996). A ultrafiltração é aplicada na fabricação de queijos e recuperação das proteínas do soro em indústria de laticínios, na indústria de

bebidas (clarificação de sucos de fruta, vinho e cerveja) e na tecnologia de lipídios (recuperação de solvente da miscela; degomagem; branqueamento e neutralização; hidrólise de óleos e gorduras; separação de ácidos graxos livres) (PORTER, 1990; SOARES, 2004).

A osmose inversa é o processo em que o solvente atravessa uma membrana semipermeável da região mais concentrada para a região de menor concentração de soluto. Para que esse fenômeno inverso à osmose seja possível, é necessário que a pressão aplicada seja superior à pressão osmótica da solução, sendo necessária, portanto, a utilização de altas pressões (13,8 a 68,9 bar). As membranas usadas na osmose inversa são assimétricas com pele densa, restando solutos de tamanho entre 1 e 10 Å, incluindo sais, açúcares e íons. Esse processo é utilizado na concentração de sucos e na remoção de sal da água (PAULSON; WILSON; SPATZ, 1984; SCOTT; HUGHES, 1996; CHERYAN, 1998).

2.5.4 Parâmetros de controle e desempenho do processo

No controle e desempenho do processo de separação por membranas, os seguintes parâmetros são fundamentais (RENNER; SALAM, 1991):

- Fluxo de permeado (J): é a quantidade de permeado (em massa ou volume), obtida por área de membrana e por tempo, sendo expresso pela Equação 7.

$$J = \frac{m_p}{t \cdot A_p} \quad (7)$$

onde, m_p é a massa de permeado obtida no tempo t , e A_p é a área de permeação.

- Coeficiente de retenção (%R): fornece uma medida quantitativa da capacidade da membrana em reter um determinado componente (Equação 8).

$$\%R = \left(1 - \frac{C_p}{C_a} \right) \cdot 100 \quad (8)$$

onde, C_p é a concentração de soluto no permeado e C_a é a concentração na alimentação.

- Fator de concentração (FC): quantifica a redução de massa atingida no processo, sendo calculada pela razão entre a massa inicial da alimentação e a massa final do retido (Equação 9).

$$FC = \frac{m_a}{m_r} \quad (9)$$

onde, m_a é a massa inicial da alimentação e m_r é a massa final obtida no retido. A massa do retido é igual à massa da alimentação subtraída da massa do permeado (m_p).

- Pressão transmembrana: é definida como sendo o gradiente entre a pressão do lado do retido e do permeado. Porém, na prática, é calculada como a média das pressões de entrada e saída da membrana, conforme expresso na Equação 10.

$$P_T = \frac{P_e + P_s}{2} \quad (10)$$

onde, P_e e P_s são, respectivamente, as pressões de entrada e de saída da membrana, no lado do retido.

2.5.5 Fluxo de permeado

2.5.5.1 Fenômenos limitantes

Nos processos de separação por membranas, ocorre uma redução do fluxo de permeado em função do tempo. Para que não haja uma diminuição da produtividade, é importante minimizar a ocorrência dos fenômenos que limitam o fluxo de permeado, os quais são: polarização da concentração, formação da camada de gel polarizada e *fouling* (CHERYAN, 1998).

A polarização da concentração se deve a um acúmulo de solutos retidos na superfície da membrana, que provoca um aumento gradual da concentração com

o tempo de processo. Esses solutos são arrastados por transporte convectivo e formam um gradiente de concentração de solutos na superfície da membrana em relação à solução. Esse fenômeno é responsável pela diferença observada entre o fluxo de permeado final e inicial, comparando-se com o fluxo de água pura (CHERYAN, 1998).

Quando a concentração de solutos na superfície da membrana se torna muito alta, tem-se a formação da camada de gel polarizada, que oferece uma resistência adicional ao fluxo de permeado. Esta camada é dinâmica, pois, com a alteração das condições operacionais, como a diminuição da pressão ou da concentração da alimentação e o aumento da velocidade tangencial, pode-se reverter os efeitos de diminuição do fluxo (CHERYAN, 1998).

O *fouling* ocorre quando há deposição e acúmulo de componentes da alimentação na superfície e/ou dentro dos poros da membrana, por adsorção ou bloqueio físico dos poros. Esse fenômeno, relacionado às características da membrana e interações soluto-soluto e soluto-membrana, provoca um declínio irreversível no fluxo de permeado, que só é recuperado com a limpeza química da membrana (CHERYAN, 1998). Na utilização do processo de separação por membranas no processamento de sucos de frutas, o *fouling* pode ser causado por pectina, taninos, proteínas, amido, hemicelulose e celulose (CARNEIRO et al., 2002).

2.5.5.2 Curva do fluxo de permeado

O declínio do fluxo de permeado com o tempo ocorre em três estágios, como mostrado na Figura 8. No primeiro estágio, que ocorre logo nos minutos iniciais, há uma rápida diminuição no fluxo, causada pela polarização da concentração. O segundo estágio, que é uma etapa intermediária, se deve ao *fouling*. Por fim, tem-se a consolidação do *fouling* no terceiro estágio, caracterizado por um declínio contínuo e lento do fluxo (MARSHALL; DAUFIN, 1995).

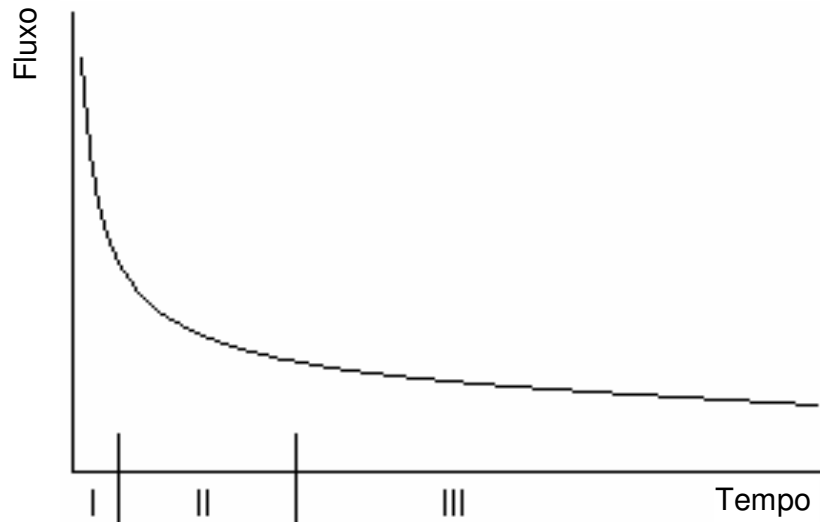


Figura 8 – Estágios do declínio do fluxo de permeado com o tempo (MARSHALL; DAUFIN, 1995).

2.5.5.3 Parâmetros operacionais

Os efeitos da polarização da concentração, da formação da camada de gel polarizada e do *fouling* devem ser controlados pelo ajuste dos parâmetros operacionais do sistema, visando a viabilidade econômica do processo. Os principais parâmetros que afetam o fluxo de permeado são: pressão transmembrana, temperatura, concentração da alimentação e velocidade tangencial (CHERYAN, 1998).

Nos processos de separação por membranas que utilizam a pressão como força motriz, o fluxo de permeado, inicialmente, se eleva com o aumento da pressão transmembrana, principalmente quando o fluido não contém muitos componentes causadores do *fouling*. No entanto, o aumento progressivo da pressão resultará no aumento da resistência da camada de gel polarizada e do *fouling*, levando a uma diminuição acelerada do fluxo. De acordo com Cheryan (1998), o aumento da pressão transmembrana tende a aumentar o fluxo até a consolidação da camada de gel, após a qual o fluxo se torna independente da pressão. Desse modo, utilizando-se valores mais baixos de pressão, tem-se um fluxo inicial mais baixo, mas que será mantido com o tempo (PORTER, 1990).

O aumento da temperatura diminui a viscosidade do fluido e aumenta a difusividade, melhorando o fluxo de permeado. Entretanto, em temperaturas muito altas, pode haver precipitação de sais na superfície da membrana, intensificando o *fouling* e conseqüentemente levando à diminuição do fluxo (CHERYAN, 1998).

Quanto maior a concentração de sólidos na alimentação, maior será a viscosidade e a densidade do fluido, provocando uma diminuição na taxa de permeação. A transferência de massa também será menor devido ao menor gradiente de concentração na superfície da membrana. Quando a concentração da alimentação aproxima-se da concentração da camada polarizada, o fluxo tende a zero (CHERYAN, 1998).

O acréscimo da velocidade tangencial provoca um aumento do fluxo de permeado, devido à turbulência causada na superfície da membrana. Essa turbulência promove o arraste de partículas retidas, diminuindo a espessura da camada de gel polarizada e prevenindo o *fouling*. O aumento da velocidade tangencial também facilita o processo de limpeza, porém, isso requer um aumento nos gastos com energia (PORTER, 1990).

2.5.6 Modelos matemáticos

Na tentativa de se descrever a curva do fluxo de permeado, vários modelos matemáticos têm sido propostos, sendo a maioria deles semi-empíricos (GIRARD; FUKUMOTO, 2000). Aqui, serão abordados dois modelos aplicados ao processamento de frutas.

- *Modelo da teoria da renovação de superfície*

Esse modelo se ajusta razoavelmente bem aos dados experimentais de fluxo, segundo alguns trabalhos realizados com sucos de maçã e tamarindo (CONSTENLA; LOZANO, 1997; WATANABE; USHIKUBO; VIOTTO, 2006). Nesse modelo, o comportamento do fluxo de permeado é dado em função do tempo, sendo expresso pela Equação 11.

$$J = J_F + (J_0 - J_F) \exp(-\lambda t) \quad (11)$$

onde, J_0 e J_F são, respectivamente, os fluxos inicial e final, λ é a taxa de declínio do fluxo (min^{-1}) e t é o tempo (min).

- *Modelo das resistências em série*

Baseado na lei de Hagen-Poiseuille, o modelo de fluxo de um solvente puro é descrito de acordo com a Equação 12.

$$J = \frac{\varepsilon \cdot d_p^2 \cdot P_T}{32 \cdot \Delta x \cdot \mu} \quad (12)$$

onde, ε é a porosidade da superfície da membrana, d_p é o diâmetro médio do poro, P_T é a pressão transmembrana, Δx é a espessura da película da membrana e μ é a viscosidade do solvente (permeado).

Para ajustar esta equação ao conceito de “resistências em série”, Cheryan (1998) a reescreve, obtendo a Equação 13.

$$J = \frac{A \cdot P_T}{\mu} \quad (13)$$

na qual o termo A é o coeficiente de permeabilidade da membrana, que inclui os termos relativos às características da membrana.

Ao utilizar a água como alimentação e considerar o coeficiente de permeabilidade como o inverso da resistência da membrana (R_M), tem-se a Equação 14, em que o índice w se refere à água.

$$J_w = \frac{P_T}{\mu_w \cdot R_M} \quad (14)$$

Para uma solução multi-componente é necessária a adição da resistência devida à polarização da concentração e à camada de gel polarizada (R_P) e outra devida ao *fouling* (R_F), resultando na Equação 15.

$$J = \frac{P_T}{\mu \cdot (R_M + R_F + R_P)} \quad (15)$$

onde, J e μ são referentes ao permeado.

Para a soma das resistências, considerada uma única resistência total R_T , tem-se:

$$J = \frac{P_T}{\mu \cdot R_T} \quad (16)$$

2.5.7 Aplicação da tecnologia de membranas no processamento de sucos de frutas

A tecnologia de membranas no processamento de sucos de frutas tem sido muito utilizada para a clarificação e concentração dos sucos. Para essas finalidades, os processos de separação mais empregados são a microfiltração, a ultrafiltração e a osmose inversa. Esses processos, quando associados a um procedimento de embalagem asséptico, também são utilizados para a esterilização a frio do produto (GIRARD; FUKUMOTO, 2000).

No processamento de sucos de frutas, a clarificação é necessária devido a uma turbidez indesejada durante a estocagem, causada por compostos como pectina, celulose, hemicelulose, amido e proteínas. A clarificação dos sucos também facilita o tratamento térmico posterior, aumentando a taxa de transferência de calor no processo de pasteurização. Além disso, facilita a concentração do suco, pois como a maioria dos sucos clarificados e previamente despectinizados comporta-se como fluido newtoniano, enquanto os sucos turvos e polposos exibem comportamento não-newtoniano, os problemas de deposição de matéria orgânica na superfície do evaporador são reduzidos (RAMTEKE et al., 1993).

No entanto, os métodos tradicionais de clarificação de sucos são trabalhosos, exigindo o uso de grandes tanques de refino, assim como grandes

quantidades de enzimas e terra diatomácea. O procedimento, que inclui centrifugação, tratamento enzimático, coagulação, decantação e filtração, dura de 12 a 36 horas, com rendimento de 80 a 94% (CHERYAN, 1998).

Com o uso de membranas, a clarificação de sucos apresenta como vantagem a substituição das etapas de centrifugação, coagulação, decantação e filtração por uma única etapa de micro ou ultrafiltração, reduzindo o tempo de processamento para 2 a 4 horas e aumentando o rendimento para 95 a 99% (CHERYAN, 1998). Outras vantagens incluem a redução do problema de tratamento de resíduos; o aumento da qualidade do suco, pela diminuição da sua turbidez; a esterilização a frio do produto; a redução dos custos operacionais; a redução dos custos fixos, pelo menor investimento em tanques; a facilidade de redução ou ampliação de escala; e a possibilidade de recuperação da enzima, de modo que a mesma possa ser reutilizada em outro processo de clarificação, reduzindo o consumo total de enzimas (BRESLAU et al., 1984 apud MATTA, 1999).

Grande parte dos trabalhos publicados sobre clarificação de sucos de frutas por processos de separação por membranas se refere ao suco de maçã, cuja clarificação já vem sendo utilizada em escala industrial (GIRARD; FUKUMOTO, 2000). Além do suco de maçã (CONSTENLA; LOZANO, 1996; CONSTENLA; LOZANO, 1997; FUKUMOTO; DELAQUIS; GIRARD, 1998; RIEDL; GIRARD; LENCKI, 1998; GIRARD; FUKUMOTO, 1999; MONDOR; GIRARD; MORESOLI, 2000; VLADISAVLJEVIĆ; VUKOSAVLJEVIĆ; BUKVIĆ, 2003; YU; LENCKI, 2004), vários estudos também foram realizados com outras frutas, como abacaxi (JIRARATANANON; UTTAPAP; TANGAMORNSUKSUN, 1997; VAILLANT et al., 2001; CARNEIRO et al., 2002; BARROS; MENDES; PERES, 2004), acerola (MATTA; CABRAL; MORETTI, 2000; BARROS; MENDES; PERES, 2004; WANG; WEI; YU, 2005), caju (CAMPOS et al., 2002), camu-camu (RODRIGUES, 2002), damasco (HART et al., 1994), goiaba (CHAN; CHIANG, 1992; CHOPDA; BARRETT, 2001), laranja (HERNANDEZ et al., 1995; VENTURINI FILHO; DORNIER; BELLEVILLE, 2003), manga (VAILLANT et al., 2001), maracujá (JIRARATANANON; CHANACHAI, 1996; VAILLANT et al., 1999; VAILLANT et al.,

2001; SILVA et al., 2005), melancia (MIRANDA, 2005), pêra (KIRK; MONTGOMERY; KORTEKAAS, 1983), tamarindo (WATANABE; USHIKUBO; VIOTTO, 2006), tangerina (CHAMCHONG; NOOMHORM, 1991; VAILLANT et al., 2001) e umbu (BRUYAS, 2004; USHIKUBO, 2006).

Nesses trabalhos, além de diferentes parâmetros operacionais, foram utilizados diferentes tipos de membrana, com variações no material, configuração modular e diâmetro do poro. Essas características definiram o tipo de processo utilizado em cada um dos estudos: micro ou ultrafiltração.

Como já mencionado, o principal problema na aplicação desses processos é a redução do fluxo de permeado com o tempo, causada pela polarização da concentração, pela formação da camada de gel polarizada e pelo *fouling*. Para se controlar esses fenômenos na clarificação de sucos de frutas, além do ajuste dos parâmetros operacionais, tem sido proposto o tratamento enzimático dos sucos e polpas antes da clarificação (ALVAREZ et al., 1998).

O tratamento enzimático tem como objetivo promover a hidrólise de pectinas e demais polissacarídeos que formam o material estrutural das paredes celulares das frutas. Durante o processamento, esses polissacarídeos são responsáveis pelo aumento da viscosidade e da turbidez de sucos e polpas, influenciando no baixo rendimento do processo. Para evitar esses problemas, são utilizadas enzimas, como as pectinases, hemicelulases e celulases, que podem ser aplicadas de forma isolada ou combinadas entre si (MAHLER, 1997; BOBBIO; BOBBIO, 2001).

Essas enzimas, associadas ao processo de membranas, melhoram o fluxo de permeado devido à redução do tamanho das partículas, o que permite a diminuição da viscosidade. Conseqüentemente, ocorre um aumento do rendimento, com melhores resultados na clarificação (GIRARD; FUKUMOTO, 2000).

Dos trabalhos citados anteriormente, apenas oito deles não utilizaram enzimas, tais como as pesquisas com abacaxi (JIRARATANANON; UTTAPAP;

TANGAMORNSUKSUN, 1997), acerola (WANG; WEI; YU, 2005), laranja (HERNANDEZ et al., 1995; VENTURINI FILHO; DORNIER; BELLEVILLE, 2003), maçã (CONSTENLA; LOZANO, 1996; RIEDL; GIRARD; LENCKI, 1998), melancia (MIRANDA, 2005) e pêra (KIRK; MONTGOMERY; KORTEKAAS, 1983). Nos demais estudos, foram utilizadas diferentes enzimas comerciais. Os resultados demonstraram haver uma diminuição da viscosidade e um aumento no fluxo de permeado dos sucos e polpas.

Alguns trabalhos sobre clarificação de sucos de goiaba foram publicados. Em alguns deles, foram utilizadas apenas enzimas, ou enzimas e agentes *fining*, para a clarificação do suco de goiaba, sendo avaliadas as mudanças físico-químicas durante a extração da polpa e a preparação do suco clarificado. No processo de despectinização da polpa de goiaba, com 400 ppm de Pectinex superconcentrada, a 45-50°C por 150 minutos, Imungi, Scheffeldt e Saint-Hilaire (1980) observaram uma redução de 99,47% na viscosidade da polpa, logo após 30 minutos de processo. Também foram relatadas pequenas modificações nas determinações de sólidos solúveis, acidez titulável e pH. No trabalho de Sandhu e Bhatia (1985), o tratamento enzimático (0,5% de enzima, à temperatura ambiente por 16 horas) resultou em considerável redução da pectina; pouca alteração no pH, acidez titulável, teor de açúcares e conteúdo de ácido ascórbico, e na manutenção do teor de sólidos solúveis da polpa de goiaba. A clarificação do suco de goiaba empregando-se enzima e agentes *fining* foi estudada por Brasil, Maia e Figueiredo (1995). Após o tratamento da polpa com 600 ppm de enzima pectinolítica (complexo enzimático Clarex-L) a 45°C durante 120 minutos, foi observado um decréscimo significativo da viscosidade (62,92%) e um acréscimo no teor de sólidos solúveis (25,74%), açúcares redutores (275,10%), ácido ascórbico (6,65%) e taninos (11,53%).

Quanto ao processo de clarificação de sucos de goiaba com o uso de membranas, foram encontrados apenas dois estudos. Chan e Chiang (1992) testaram três métodos para a produção de néctar de goiaba clarificado: clarificação por pectinase, por agente *fining* e por ultrafiltração. Neste último método, foi utilizada uma membrana de polissulfona de fibra oca, com peso

molecular de corte de 100 kDa e área filtrante de 0,46 m². Dois pré-tratamentos foram avaliados: hidrólise enzimática (100 ppm de pectinase, 50°C, 1 hora) e centrifugação. Os purês pré-tratados foram diluídos a 30%. O processo de ultrafiltração foi conduzido à pressão de entrada de 159 kPa (1,59 bar), pressão de saída de 103 kPa (1,03 bar) e temperatura de 22 ± 2°C. Os resultados indicaram que o pré-tratamento com enzima facilitou o processo de ultrafiltração, uma vez que a viscosidade do purê foi reduzida em 30,77%, permitindo um maior fluxo de permeado (20 L/m²h) quando comparado ao fluxo da amostra controle (11 L/m²h). Entre os três métodos avaliados para a produção de néctar de goiaba clarificado, os autores concluíram que a ultrafiltração associada ao pré-tratamento enzimático é o método mais indicado. Isso se deve a maior facilidade do processo, comparado ao agente *fining*, além do produto ultrafiltrado apresentar menor perda de compostos voláteis.

Na pesquisa de Chopda e Barrett (2001) procurou-se otimizar a produção de suco de goiaba clarificado. Inicialmente, foi realizado um estudo sobre o tratamento enzimático do purê de goiaba, visando o máximo rendimento do processo e a maior retenção de ácido ascórbico. Foram testadas cinco temperaturas (35, 40, 45, 50 e 55°C), três concentrações da enzima Pectinex Ultra SP-L (300, 500 e 700 ppm) e quatro intervalos de tempo (1; 1,5; 2 e 2,5 horas). Os resultados indicaram que a utilização de 700 ppm da enzima, a 50°C por 1 hora e 30 minutos foi o tratamento mais eficiente e econômico, resultando numa redução de 51% na viscosidade e aumento de 13% no conteúdo de ácido ascórbico e 18% no rendimento do suco. Após essa etapa, o suco tratado enzimaticamente foi centrifugado, para remover sólidos suspensos e facilitar o processo de clarificação. Nesse processo, foi testada a ultrafiltração e a utilização de um filtro de placas e quadros. Na ultrafiltração, utilizou-se um sistema com uma membrana RZ04 (massa molecular de corte de 40-60 kDa), e bomba hidráulica operando à pressão transmembrana de 250 psi (17,24 bar). Foi observada uma melhor clarificação do suco de goiaba com a ultrafiltração, porém o suco obtido do filtro de placas e quadros reteve mais sólidos solúveis, apresentando maior conteúdo em ácido ascórbico (5,8%). Apesar do menor fluxo na ultrafiltração, os autores relatam

que, em escala industrial, esse processo pode ser mais econômico, resultando em um suco clarificado de alta qualidade. Também relatam que a ultrafiltração pode ser usada na esterilização a frio do produto, minimizando as perdas causadas nos compostos aromáticos.

Além da clarificação, a tecnologia de membranas é utilizada no processamento de sucos de frutas como método de concentração. Para esse objetivo, a técnica mais empregada é a osmose inversa. Esse processo, por ocorrer a baixas temperaturas, preserva melhor as características sensoriais e nutricionais do suco, retendo quase todos os compostos de interesse. Além disso, evitam-se problemas de caramelização e, como não envolve mudança de fase, há menor gasto de energia. Entretanto, devido à alta pressão osmótica de sucos de frutas, o nível máximo de concentração obtido (cerca de 35 °Brix) é bem inferior àquele obtido por evaporação, o que leva à associação da osmose inversa a novos processos com membranas ou à utilização de processos integrados de membranas (RAMTEKE et al., 1993; JIAO; CASSANO; DRIOLI, 2004).

Trabalhos sobre concentração de sucos por osmose inversa foram realizados com diversas frutas, tais como: acerola (MATTA; MORETTI; CABRAL, 2004; GOMES et al., 2005), banana (TANADA, 1996), caju (CIANCI et al., 2005), laranja (SILVA; JARDINE; MATTA, 1998; CASSANO et al., 2003), limão (KANE et al., 1995; CASSANO et al., 2003), maçã (SHEU; WILEY, 1983; ÁLVAREZ et al., 2000; ÁLVAREZ et al., 2002), melão (VAILLANT et al., 2005) e tomate (BOTTINO et al., 2002).

Dois trabalhos se destacam pelos resultados obtidos na concentração de componentes de aroma e sabor. Ollé e outros (1997) avaliaram a retenção de aromas do suco de manga aplicando os processos de microfiltração e osmose inversa. Os autores concluíram que somente a etapa de microfiltração já é capaz de reter quase completamente os principais compostos voláteis. No trabalho de Yu, Chiang e Hwang (1986), componentes importantes do sabor de suco de maracujá foram retidos por membranas de ultrafiltração. O resultado foi explicado como uma possível associação desses componentes a outras macromoléculas

presentes no suco. Nestas duas pesquisas, constatou-se a possibilidade de concentração de componentes de sucos de frutas com os processos de micro e ultrafiltração.

Em relação à concentração de pigmentos naturais de frutas, foi encontrado na literatura um trabalho realizado por Philip (1984). Extratos de casca de uva (antocianinas) e suco de beterraba (betaninas) foram concentrados por ultrafiltração, utilizando-se membranas de acetato de celulose de 1000 e 500 Da. Nas respectivas membranas, houve uma retenção de antocianinas de 98 e 99%. Para o suco de beterraba, a retenção de betaninas foi de 85 e 99%, respectivamente. Apesar desses resultados, o maior fluxo médio obtido nos dois processos foi de cerca de 8 L/m²h, utilizando-se a membrana de 1000 Da.

A aplicação da tecnologia de membranas no processamento de sucos de frutas requer o conhecimento da composição dos sucos, pois, dependendo do tamanho de poro da membrana, diferentes componentes poderão ser fracionados e/ou concentrados. Compostos de baixo peso molecular em frutas (< 1 kDa) incluem principalmente açúcares, ácidos orgânicos, aminoácidos, compostos fenólicos, pigmentos (carotenóides e clorofila), óleos essenciais, voláteis (ésteres, aldeídos e álcoois), vitaminas, nucleotídeos e minerais. Proteínas, enzimas, amidos, substâncias pécticas, lipídios, microrganismos e outros complexos solúveis e insolúveis são componentes de maior peso molecular que compõem os sucos. Alguns autores relataram que componentes de baixa massa molecular podem se associar às macromoléculas presentes na fruta, levando a uma retenção de componentes que naturalmente não seriam retidos por membranas de maior diâmetro de poro (YU; CHIANG; HWANG, 1986; GIRARD; FUKUMOTO, 2000).

Portanto, dependendo da composição do suco de fruta em estudo e dos produtos que se deseja obter, deve-se escolher o tipo de membrana adequado ao processo, levando-se em consideração, ainda, fatores como a disponibilidade, durabilidade e custo da membrana; facilidade de limpeza e consumo de energia (GIRARD; FUKUMOTO, 2000). Entre diversos tipos de membranas, a membrana

cerâmica tubular se destaca pelas suas vantagens de alto fluxo, resistência térmica e química, e longo tempo de vida útil. Essas características a tornam satisfatória para a clarificação industrial de sucos de frutas (CASSANO et al., 2003).

Após extensa pesquisa bibliográfica, não foram encontrados estudos detalhados sobre o processo de microfiltração de polpa de goiaba. Considerando-se as características nutritivas da goiaba e as vantagens da utilização de membranas cerâmicas aplicadas a sucos de frutas, percebe-se a possibilidade de se agregar valor a tal fruta com a aplicação dessas membranas na microfiltração da polpa de goiaba.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material

3.1.1 Matéria-prima

Neste trabalho foi utilizada polpa de goiaba da variedade Paluma, produzida no estado de São Paulo. A primeira parte da pesquisa foi realizada com frutas doadas pela Associação Brasileira dos Produtores de Goiabas (Goiabrás) e processadas na planta piloto de Frutas, Hortaliças e Produtos Açucarados do Departamento de Tecnologia de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP. Embora se tenha processado uma quantidade suficiente de polpa para o desenvolvimento de toda a parte experimental da pesquisa, devido a um defeito na câmara fria, na qual estavam congeladas as polpas, uma parte importante destas foi inutilizada. Por este motivo, deu-se continuidade ao trabalho com polpa de goiaba cedida pela empresa Ricaeli, fabricante de diversas variedades de polpas de frutas, localizada na cidade de Cabreúva-SP. Esta empresa é uma das maiores do seu setor no estado, fornecendo produtos para a maior parte do território nacional, além de exportar para países do Mercosul, Europa e Estados Unidos (RICAELI, 2006). De acordo com o doador, a polpa fornecida era totalmente natural, não pasteurizada e sem adição de conservantes e outros aditivos, processada também com frutas da variedade Paluma, provenientes do estado de São Paulo. Esta matéria-prima foi recepcionada congelada em sacos plásticos de 25 kg e, como no caso anterior, foi acondicionada na câmara de congelamento do DTA – FEA.

3.1.2 Enzima

O processo da hidrólise enzimática foi realizado com a enzima Pectinex[®] 100L, fornecida pela empresa Novozymes. Produzida a partir do microrganismo *Aspergillus niger*, essa enzima possui atividade pectinatranseliminase, poligalacturonase e pectinaesterase, além de conter pequenas quantidades de hemicelulases e celulasas. Tal enzima também foi utilizada no procedimento de limpeza da membrana, após cada ensaio do processo de microfiltração da polpa de goiaba.

3.2 Métodos

3.2.1 Determinações analíticas

- pH: leitura direta em pHmetro Digimed, modelo DM-20, segundo método nº 981.12 da A.O.A.C. (1997).
- Acidez total titulável (g/100g expressa em ácido cítrico): segundo método nº 942.15 da A.O.A.C. (1997).
- Sólidos solúveis (°Brix): determinado em refratômetro Carl Zeiss (JENA), sendo feitas as correções das leituras de acordo com a temperatura, segundo método nº 932.12 da A.O.A.C. (1997).
- Sólidos totais: segundo método nº 920.151 da A.O.A.C. (1997).
- Carotenóides totais ($\mu\text{g/g}$ expressos em licopeno): quantificação por espectrofotometria de absorção no ultravioleta visível, segundo método descrito por Rodriguez-Amaya (1999a).
- Teor de polpa: determinado através de centrifugação da polpa em tubos graduados por 20 minutos a 2000g, segundo metodologia sugerida por Reed, Hendrix Jr. e Hendrix (1986). A centrifugação foi realizada em centrífuga Fanem, modelo 204-N Excelsa 3.
- Cor: a análise instrumental foi realizada utilizando-se um espectrofotômetro, marca Hunter Lab, modelo Color Quest II, com sistema de leitura CIELab. Para amostras opacas, o sistema foi calibrado para reflectância e para amostras translúcidas, a calibração foi feita para transmitância. As amostras foram colocadas em cubeta de vidro opticamente limpa, com 20 mm de caminho óptico. Os parâmetros medidos foram: L^* , a^* e b^* , sendo que L^* (luminosidade ou brilho) varia de preto (zero) a branco (100), a^* de verde ($-a^*$) a vermelho ($+a^*$) e b^* de azul ($-b^*$) a amarelo ($+b^*$). Para calcular a diferença de cor foi utilizada a Equação 17 :

$$\Delta E = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2} \quad (\text{Equação 17})$$

sendo: ΔE = diferença de cor
 ΔL = diferença de luminosidade
 Δa = diferença de coloração vermelha
 Δb = diferença de coloração amarela

- Ácido ascórbico: quantificado segundo método nº 43.065 da A.O.A.C. (1984), modificado por Benassi (1990), que substitui o solvente extrator ácido metafosfórico por ácido oxálico.
- Açúcares redutores e totais: quantificação segundo métodos nº 925.35 e nº 925.36 da A.O.A.C. (1997), com auxílio do equipamento Redutec TE086, marca Tecnal.
- Proteína: segundo o método de Kjeldahl, nº 920.152 da A.O.A.C. (1997).
- Lipídios totais: extração com mistura de solventes a frio, de acordo com o método de Bligh e Dyer (1959).
- Cinzas: segundo o método gravimétrico nº 940.26 da A.O.A.C. (1997).
- Fibra dietética: pelo método enzimático-gravimétrico nº 991.43 da A.O.A.C. (1997).
- Pectina: leitura espectrofotométrica de ácido urônico (BLUMENKRANTZ; ASBOE-HANSEN, 1973).
- Viscosidade: determinada pela medida do sobrenadante centrifugado, após análise do teor de polpa. Foi utilizado um reômetro digital Brookfield com geometria de cilindros coaxiais, modelo RV-LV III, acoplado a um banho termostático Brookfield, modelo TC500. Nos ensaios, em triplicata,

usou-se o *spindle* SC4-18 e câmara 13RP. A viscosidade foi medida a 20°C e taxa de deformação de 80s⁻¹.

3.2.2 Processamento da polpa de goiaba

O processo de obtenção da polpa de goiaba utilizada na primeira parte deste estudo foi conduzido na planta piloto de frutas e hortaliças do DTA, FEA, UNICAMP, conforme fluxograma apresentado na Figura 9. Os equipamentos e utensílios utilizados foram previamente lavados com água e detergente, sanitizados com solução de hipoclorito de sódio a 200 ppm de cloro livre e novamente lavados com água potável para retirada do excesso de cloro.

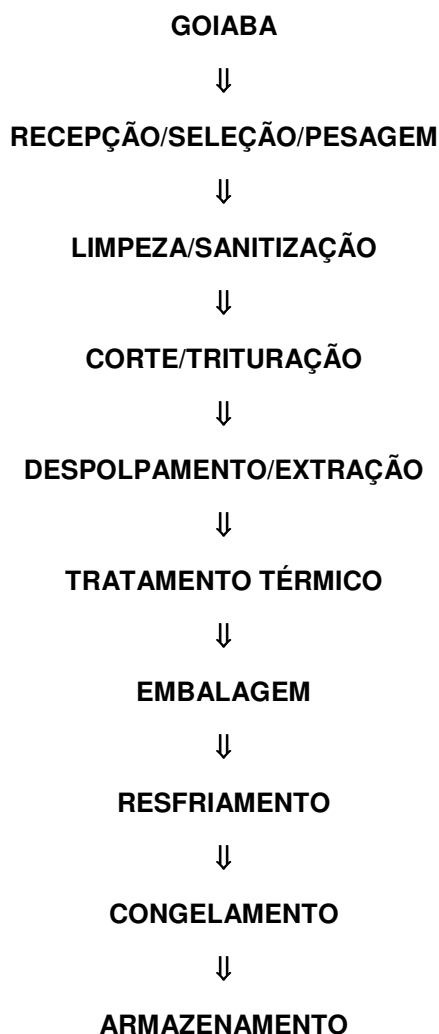


Figura 9 – Fluxograma das etapas do processamento da polpa de goiaba.

As frutas doadas pela Goiabrás (Associação Brasileira dos Produtores de Goiabas), foram selecionadas, pesadas e lavadas com água potável. Em seguida, foram imersas em solução aquosa de hipoclorito de sódio a 40 ppm de cloro livre. Após 15 minutos, as frutas foram novamente lavadas com água potável para remoção do excesso de cloro.

As frutas já limpas e sanitizadas foram cortadas ao meio e passadas pelo triturador (ICMA, tipo Ritz), para facilitar o despulpamento realizado no extrator de polpa de pás (Langsenkamp, modelo 6998), dotado de peneira com diâmetro equivalente a 0,8 mm de abertura de malha.

A polpa obtida foi imediatamente aquecida até 85°C em evaporador tipo bule (tacho a vácuo, Incal, modelo JAA-220), mantendo-se esta temperatura por um tempo de 90 segundos. O produto obtido foi envasado em latas, com capacidade aproximada de 1 kg, recravadas em aparelho Dixie e resfriadas por imersão das latas em tanque de aço inoxidável, contendo solução de hipoclorito de sódio a 30 ppm de cloro livre. A polpa foi congelada e armazenada a -18°C, na câmara de congelamento do DTA.

O rendimento do processo foi de 72,36%, sendo utilizados 174,34 kg de goiaba para a obtenção de 126,15 kg de polpa.

3.2.3 Estudo reológico da polpa de goiaba

Para este estudo, foi utilizada a polpa de goiaba processada na planta piloto do DTA, sendo feitas previamente as determinações de pH, acidez total titulável, sólidos solúveis (°Brix) e sólidos totais, de acordo com a metodologia descrita no item 3.2.1.

As medidas reológicas da polpa de goiaba foram realizadas utilizando-se um reômetro digital, Brookfield, com geometria de cilindros coaxiais, modelo RV-DV III, acoplado a um banho termostático, Brookfield, modelo TC500.

As características reológicas foram determinadas usando-se o *spindle* SC4-27 e câmara 13RP. Nos ensaios, em triplicata, a velocidade foi variada de forma crescente (10-250 rpm) e decrescente (250-10 rpm), com incrementos de 10 rpm a cada 10 segundos, totalizando-se um tempo de corrida total de 8:20 minutos. Esses valores (10-250 rpm) correspondem, respectivamente, a taxas de deformação de 3 a 250 s⁻¹. Nos 50 pontos obtidos, foram medidas a viscosidade aparente (mPa.s), a tensão de cisalhamento (Pa) e a taxa de deformação (s⁻¹). As temperaturas avaliadas foram: 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 e 60°C.

A análise estatística foi feita com o auxílio do programa *Statistica*® versão 5.0 (STATSOFT INC., 1995). O ajuste não-linear (Quasi-Newton) foi realizado para os modelos de Ostwald-de-Waele (ou Lei da Potência), de Herschel-Bulkley (ou Lei da Potência Generalizada) e de Mizrahi-Berk, utilizando-se as equações 3, 4 e 5, respectivamente. Para a obtenção dos ajustes dos modelos, foram utilizadas as curvas ascendentes e descendentes, sendo tomado o valor médio da tensão de cisalhamento para cada taxa de deformação, nas diversas temperaturas. Para verificar a adequação do modelo, foram avaliados os seguintes parâmetros estatísticos: coeficiente de determinação (R^2), qui-quadrado (χ^2) e soma dos quadrados dos resíduos (SSR). O coeficiente de determinação fornece uma medida da proporção da variação explicada pela equação de regressão em relação à variação total das respostas. O teste do qui-quadrado expressa a diferença entre os valores previstos pelo modelo e os valores obtidos experimentalmente. A soma dos quadrados dos resíduos identifica o erro no ajuste da curva. Portanto, o modelo que apresenta melhor ajuste é aquele com os maiores valores de R^2 e os menores valores de χ^2 e SSR.

3.2.4 Tratamento enzimático

A utilização de enzimas em polpas de frutas, similares às utilizadas neste trabalho, diminui significativamente a viscosidade, principalmente pela quebra da molécula de pectina e pela redução do tamanho das partículas de fibra contidas na polpa. Desta forma, o objetivo do tratamento enzimático da polpa de goiaba foi

reduzir sua viscosidade, cujos altos valores foram determinados no seu estudo reológico.

Portanto, para se avaliar as melhores condições para a redução da viscosidade, com menores alterações nas características da polpa, principalmente no teor de licopeno, foram utilizadas diferentes concentrações e tempos de atividade enzimática.

Nesse estudo, foi utilizado um planejamento experimental fatorial completo do tipo 2^2 , com três pontos centrais e quatro axiais, totalizando 11 ensaios. A Tabela 4 mostra os níveis utilizados para as variáveis independentes: concentração da enzima (%) e tempo de atividade enzimática (minutos). A viscosidade e o teor de licopeno da polpa de goiaba foram as variáveis dependentes. O delineamento experimental aplicado é mostrado na Tabela 5 (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

Tabela 4 – Níveis utilizados para as variáveis independentes do tratamento enzimático.

Variável	Níveis				
	-1,414	-1	0	+1	+1,414
Concentração (mg/100g)	5	10	15	20	25
Tempo (min)	30	45	60	75	90

O procedimento de hidrólise consistiu inicialmente no descongelamento e uniformização da polpa. A seguir, a polpa foi colocada em vidros fechados e aquecida em banho-maria a 40°C. Após atingir a temperatura de hidrólise, a enzima diluída foi adicionada à polpa, que foi mantida em *shaker* a 40°C sob agitação controlada de 150 rpm, durante os diferentes tempos de incubação. Ao final de cada ensaio, as polpas tratadas foram aquecidas em banho-maria a 80°C por 30 segundos, para inativação da enzima, e resfriadas em seguida. Para cada ensaio, foram retiradas amostras para realização das seguintes determinações: pH, acidez titulável, sólidos solúveis, sólidos totais, teor de polpa, viscosidade, carotenóides totais ($\mu\text{g/g}$ expressos em licopeno) e cor, estando as metodologias já descritas no item 3.2.1. Todas as determinações foram realizadas em triplicata e

os resultados do delineamento experimental foram analisados através da Metodologia de Superfície de Resposta e teste de Tukey.

Tabela 5 – Delineamento experimental completo (2^2) do tratamento enzimático.

Ensaio	Concentração (mg/100g)	Tempo (min)
1	-1 (10)	-1 (45)
2	+1 (20)	-1 (45)
3	-1 (10)	+1 (75)
4	+1 (20)	+1 (75)
5	- 1,414 (5)	0 (60)
6	+ 1,414 (25)	0 (60)
7	0 (15)	- 1,414 (30)
8	0 (15)	+ 1,414 (90)
9	0 (15)	0 (60)
10	0 (15)	0 (60)
11	0 (15)	0 (60)

3.2.5 Microfiltração da polpa de goiaba

3.2.5.1 Preparação da matéria-prima

No processo de microfiltração, foi utilizada a polpa de goiaba doada pela empresa Ricaeli. O fluxograma da preparação da matéria-prima é apresentado na Figura 10.

Após descongelamento e pesagem, a polpa foi aquecida a 40°C em evaporador tipo bule (tacho a vácuo, Incal, modelo JAA-220). Ao atingir essa temperatura, foi adicionada 5 mg/100g da enzima Pectinex[®] 100L, mantendo-se a agitação da polpa por um tempo de 30 minutos. Essa condição de concentração de enzima e tempo de incubação foi determinada no estudo do tratamento enzimático da polpa de goiaba.

Em seguida, a temperatura foi elevada a 85°C, sendo mantida por 90 segundos, para a inativação da enzima e pasteurização da polpa. O produto

obtido foi envasado em latas, com capacidade aproximada de 1 kg, que foram imediatamente recravadas. A polpa hidrolisada foi resfriada pela imersão das latas em tanque de aço inoxidável, contendo solução de hipoclorito de sódio a 30 ppm. A polpa foi congelada e armazenada em freezer.

DESCONGELAMENTO DA POLPA



PESAGEM



TRATAMENTO ENZIMÁTICO



TRATAMENTO TÉRMICO



EMBALAGEM



RESFRIAMENTO



CONGELAMENTO



ARMAZENAMENTO

Figura 10 – Fluxograma da preparação da polpa de goiaba utilizada na microfiltração.

3.2.5.2 Equipamento

Os ensaios de microfiltração da polpa de goiaba foram realizados em um equipamento micro-piloto, fabricado pela empresa francesa TIA (Techniques Industrielles Appliquées).

A Figura 11 apresenta o esquema do equipamento, que é constituído por quatro módulos de filtração colocados em série, sendo cada um deles composto por uma membrana tubular cerâmica de 0,2 μm de diâmetro de poro, 25 cm de comprimento, 7 mm de diâmetro interno e 10 mm de diâmetro externo. A área total de permeação é de 0,02 m^2 .

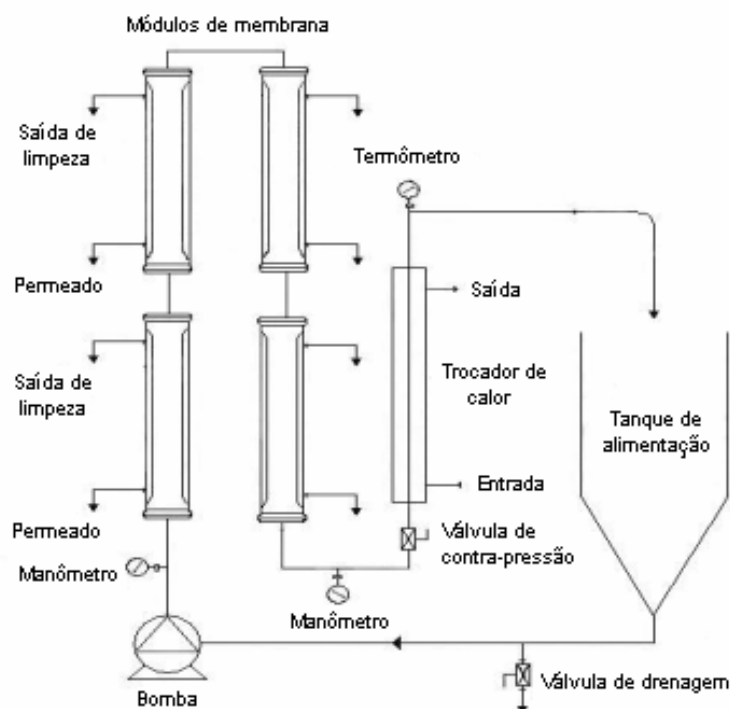


Figura 11 – Esquema do equipamento de microfiltração.

O equipamento é constituído ainda por um tanque de alimentação em aço inoxidável, com capacidade máxima de 5 L; uma bomba de deslocamento positivo (Moineau, modelo M 750 F4), controlada por um variador de frequência; dois manômetros (para medir a pressão de entrada e a pressão de saída das membranas); um trocador de calor, conectado a um banho termostatizado (Tecnal, modelo TE-1842); um termômetro digital portátil, com precisão de 0,1° (Instrutherm, modelo THR-080); uma válvula de contra-pressão e uma válvula de drenagem.

3.2.5.3 Planejamento experimental

A microfiltração da polpa de goiaba Ricaeli foi realizada seguindo-se um planejamento experimental fatorial completo do tipo 2^2 , com três pontos centrais e quatro axiais, totalizando 11 ensaios. A Tabela 6 mostra os níveis utilizados para as variáveis independentes: temperatura de processo (°C) e pressão transmembrana (bar). Os níveis de pressão transmembrana escolhidos foram

determinados de acordo com testes preliminares, considerando-se a característica viscosa da polpa de goiaba e as condições de operação do equipamento (pressão máxima permitida, capacidade do tanque de alimentação e variação de rotação da bomba de deslocamento positivo). O aumento da concentração de licopeno no retido (%), o fluxo de permeado (kg/h.m^2) para fator de concentração 1,5 e as resistências R_T (resistência total), R_F (resistência devida ao *fouling*) e R_P (resistência causada pela polarização da concentração e pela camada polarizada) foram as variáveis dependentes. O delineamento experimental aplicado é mostrado na Tabela 7 (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

Tabela 6 – Níveis utilizados para as variáveis independentes da microfiltração.

Variável	Níveis				
	-1,414	-1	0	+1	+1,414
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	20	25	30	35	40
Pressão transmembrana (bar)	1,50	1,85	2,20	2,55	2,90

Tabela 7 – Delineamento experimental completo (2^2) da microfiltração.

Ensaio	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Pressão transmembrana (bar)
1	-1 (25)	-1 (1,85)
2	+1 (35)	-1 (1,85)
3	-1 (25)	+1 (2,55)
4	+1 (35)	+1 (2,55)
5	- 1,414 (20)	0 (2,20)
6	+ 1,414 (40)	0 (2,20)
7	0 (30)	- 1,414 (1,50)
8	0 (30)	+ 1,414 (2,90)
9	0 (30)	0 (2,20)
10	0 (30)	0 (2,20)
11	0 (30)	0 (2,20)

As seguintes determinações foram realizadas nas amostras do retido e do permeado (descrição no item 3.2.1): pH, acidez titulável, sólidos solúveis, sólidos

totais, teor de polpa, viscosidade, carotenóides totais ($\mu\text{g/g}$ expressos em licopeno) e cor. As determinações foram realizadas em triplicata e os valores obtidos foram avaliados utilizando-se o teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

Utilizando-se o programa *Statistica*[®], versão 5.0 (STATSOFT INC., 1995), os resultados do delineamento experimental foram avaliados através da verificação dos efeitos significativos ($p \leq 0,05$), da análise de variância (ANOVA) e da Metodologia de Superfície de Resposta.

3.2.5.4 Parâmetros de controle e desempenho do processo

No controle e desempenho do processo de microfiltração da polpa de goiaba, foram utilizados os seguintes parâmetros (RENNER; SALAM, 1991; CHERYAN, 1998):

- Fluxo de permeado (J): calculado pela Equação 7, obtendo-se, para cada ensaio realizado, uma curva de fluxo de permeado *versus* tempo. Foram calculados o fluxo pontual (J_p), definido pela massa de permeado recolhida no intervalo de tempo, e o fluxo acumulado (J_a), definido pela massa total de permeado recolhida sobre o tempo total decorrido de experimento.

- Modelo matemático: para o ajuste da curva de fluxo acumulado de permeado, foi aplicado o modelo matemático baseado na teoria da renovação de superfície, apresentado na Equação 11. Para tanto, utilizou-se o programa *Statistica*[®], versão 5.0 (STATSOFT INC., 1995), obtendo-se o valor da taxa de declínio de fluxo " λ " e o coeficiente de determinação (R^2).

- Fator de concentração (FC): Aplicação direta da Equação 9.
- Pressão transmembrana: Aplicação direta da Equação 10.
- Coeficiente de retenção (%R): determinado pela Equação 8.
- Resistências:

- Resistência da membrana (R_M): calculada conforme Equação 14, do modelo de resistência em série, passando água deionizada pela membrana limpa.

- Resistência devida ao *fouling* (R_F): calculada pela Equação 18, utilizando o fluxo de água deionizada que passa pela membrana após o processamento e retirada da camada polarizada por meio de enxágüe (J_w').

$$J_w' = \frac{P_T}{\mu_w (R_M + R_F)} \Rightarrow R_F = \frac{P_T}{\mu_w J_w'} - R_M \quad (\text{Equação 18})$$

- Resistência causada pela polarização da concentração e pela camada polarizada (R_P): obtida por diferença. Uma vez que a resistência total é a soma das resistências R_M , R_F e R_P , calcula-se a resistência total (R_T), a partir do fluxo pontual obtido no final do experimento ($FC = 1,5$), conforme a Equação 16, e diminui-se de R_M e R_F .

3.2.5.5 Procedimento experimental

Os ensaios de microfiltração foram realizados na planta piloto de frutas, hortaliças e produtos açucarados do DTA-FEA.

Antes de cada experimento, o sistema de microfiltração era operado por 10 minutos com uma solução de hipoclorito de sódio a 100 ppm de cloro livre, para a sua devida sanitização. Após o descarte dessa solução, operava-se o sistema com uma solução de hipoclorito de sódio a 20 ppm de cloro livre, para a retirada do excesso de cloro. Em seguida, descartava-se a solução, adicionava-se água deionizada e, quando a temperatura atingia $30,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$, media-se o fluxo. Após drenagem da água e retirada do volume morto do sistema, o equipamento estava pronto para ser utilizado.

A polpa já descongelada e na temperatura indicada para cada ensaio era, então, transferida para o tanque de alimentação. O sistema era ligado, sendo feito um rápido ajuste nas condições operacionais. O processo foi realizado com frequência que permitiu rotação de bomba de 1500 rpm, permitindo operar o sistema com velocidades iniciais de circulação do produto próximos a 4 m/s.

O equipamento micro-piloto utilizado nos ensaios de microfiltração é mostrado na Figura 12. Um béquer sobre uma balança eletrônica (Gehaka, modelo BG 4000) coletava o permeado, para obter sua massa em função do tempo. A massa era anotada a cada minuto até a finalização do experimento, que ocorria quando o fator de concentração atingia o valor de 1,5. Retirava-se, em seguida, amostras do retido e do permeado, para posterior determinação analítica.



Figura 12 – Equipamento micro-piloto utilizado nos ensaios de microfiltração.

Após cada ensaio, o sistema era submetido a um procedimento de limpeza, descrito no item 3.2.5.7.

3.2.5.6 Permeabilidade hidráulica da membrana

A permeabilidade hidráulica é o parâmetro de referência da integridade e eficiência do processo de limpeza de uma membrana. Por isso, antes de operar o sistema com o produto, é necessário determinar a permeabilidade da membrana à água pura.

Essa determinação consistiu em recircular água deionizada através da membrana, medindo-se o fluxo de água permeada a diferentes pressões transmembrana e temperatura constante.

O valor da permeabilidade hidráulica foi determinado pelas equações 19 e 20 (TIA, n.d.):

$$DE120 = J \cdot K_T \cdot 1/\Delta P \quad (\text{Equação 19})$$

$$K_T = 2,255 - (0,43 \cdot \ln T) \quad (\text{Equação 20})$$

onde:

DE120 = permeabilidade hidráulica a 1 bar e 20°C (L/h.m².bar)

J = fluxo de água permeada (L/h.m²)

K_T = coeficiente de temperatura

ΔP = pressão transmembrana (bar)

T = temperatura (°C)

Após a realização do processo de limpeza, esse valor de referência deverá ser recuperado a pelo menos 80%. Caso o valor de DE120 seja muito inferior ao valor de referência, deve-se refazer a seqüência de limpeza ou utilizar outros produtos de limpeza.

3.2.5.7 Limpeza da membrana

O procedimento de limpeza da membrana, realizado a pressão transmembrana de 1,5 bar e 1500 rpm, consistiu das seguintes etapas:

- Lavagem manual do equipamento, sem circulação da água pela membrana, para retirada do excesso de partículas retidas na parede do tanque de alimentação;

- Para retirar a camada polarizada da membrana, foi feita uma lavagem, sem recirculação, com 30L de água filtrada, permitindo a total remoção dos sólidos

solúveis da água. Para verificar a remoção dos sólidos solúveis, foi retirada uma amostra da água para análise em refratômetro;

- Medida do fluxo de permeado com água deionizada a $30,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$;
- Limpeza com 0,1% de enzima Pectinex[®] 100L, por 50 minutos a 50°C ;
- Recirculação do permeado e do retido, com solução de hidróxido de sódio (1%), adicionada de solução de hipoclorito de sódio a 20 ppm de cloro livre, por 40 minutos, à temperatura de aproximadamente 75°C ;
- Descarte da solução;
- Enxágüe do sistema com água deionizada, com descarte do permeado, até neutralização do pH da água;
- Recirculação do permeado e do retido, com solução de ácido nítrico (1%), por 40 minutos, à temperatura de 40°C ;
- Descarte da solução de ácido nítrico;
- Enxágüe do sistema com água deionizada, com descarte do permeado, até neutralização do pH da água;
- Medida do fluxo de água deionizada a $30,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$, para cálculo da permeabilidade hidráulica (DE120) e comparação com os dados de referência para verificação da eficácia da limpeza.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Características físico-químicas da matéria-prima

As características físico-químicas das polpas de goiaba utilizadas neste trabalho são apresentadas na Tabela 8. Uma delas foi processada na planta piloto de frutas do DTA, a qual será denominada “Polpa DTA”; a outra, doada pela empresa Ricaeli, será denominada “Polpa Ricaeli”.

Tabela 8 – Características físico-químicas das polpas de goiaba utilizadas como matéria-prima*.

Determinações	Polpa DTA ¹	Polpa Ricaeli ²
pH	3,95 ± 0,01	4,16 ± 0,04
ATT ³	0,616 ± 0,00	0,405 ± 0,01
Sólidos solúveis (°Brix)	10,37 ± 0,15	9,57 ± 0,15
Sólidos totais (%)	13,79 ± 0,07	13,53 ± 0,04
Carotenóides totais ⁴	80,54 ± 1,24	78,45 ± 1,19
Ácido ascórbico (mg/100g)	103,36 ± 0,14	101,47 ± 0,16
Viscosidade (mPa.s)	12,73 ± 0,01	9,42 ± 0,01
Teor de polpa (%)	76,53 ± 0,21	74,88 ± 0,07
L*	48,21 ± 0,05	49,23 ± 0,08
a*	22,28 ± 0,18	19,19 ± 0,17
b*	17,50 ± 0,09	15,64 ± 0,10
Açúcares totais (%)	n.d.	7,66 ± 0,13
Açúcares redutores (%)	n.d.	5,16 ± 0,04
Cinzas (%)	n.d.	0,55 ± 0,01
Lipídios (%)	n.d.	0,40 ± 0,03
Proteína (%)	n.d.	0,42 ± 0,02
Fibra (%)	n.d.	4,51 ± 0,12
Pectina (%)	n.d.	1,32 ± 0,00

Média de três repetições ± desvio padrão (base úmida)

¹ Polpa processada na planta piloto de frutas do DTA-FEA-UNICAMP

² Polpa processada pela empresa Ricaeli

³ Acidez total titulável (g/100g expressa em ácido cítrico)

⁴ µg/g expressos em licopeno

L*, a*, b*: parâmetros de cor

n.d.: não determinado

Os resultados obtidos na caracterização físico-química das polpas de goiaba, de uma maneira geral, aproximam-se de alguns resultados de trabalhos citados na literatura. Tais características podem, entretanto, apresentar variações em seus componentes, ao se comparar com resultados de outros estudos. Isso ocorre devido às possíveis diferenças na variedade do fruto, estágio de maturação no momento da colheita, condições climáticas durante o desenvolvimento dos frutos e procedimentos durante o cultivo (MEDINA et al., 1988; PEREIRA, 1995).

Para a polpa DTA e a polpa Ricaeli, o pH das polpas foi de 3,95 e 4,16 e a acidez titulável de 0,616 e 0,405 g/100g expressa em ácido cítrico, respectivamente. Estes valores estão dentro da faixa encontrada por Skliutas (2002), que determinou um pH de 3,80 e acidez total de 0,76% e Vasques (2003), que relatou um pH de 5,0 e acidez total de 0,30% para goiabas vermelhas.

Os valores de sólidos solúveis encontrados nas polpas DTA e Ricaeli foram de 10,37 e 9,57°Brix, respectivamente. Esses resultados são coerentes aos encontrados nas amostras de goiaba vermelha *in natura*, por Skliutas (2002), que obteve 10,50°Brix, e Ventura (2004), que obteve 9,50°Brix. De acordo com Gonzaga Neto et al. (1986), altos teores de sólidos solúveis são desejáveis tanto para frutos destinados ao consumo *in natura*, quanto para a indústria.

Tanto na polpa de goiaba DTA quanto na polpa Ricaeli, foram encontrados elevados teores de carotenóides totais, cujos valores correspondem, respectivamente, a 80,54 e 78,45 ($\mu\text{g/g}$ expressos em licopeno). Ainda assim, estes valores são inferiores aos encontrados no trabalho de Porcu (2004), que avaliando o efeito do processamento industrial de goiabas, obteve um valor de carotenóides de $85,2 \pm 4,7 \mu\text{g/g}$ (expressos em licopeno) da goiaba de variedade Paluma.

O teor de ácido ascórbico foi de 103,36 mg/100g para a polpa DTA e de 101,47 mg/100g para a polpa Ricaeli. Na literatura, encontram-se grandes variações nos valores de vitamina C da goiaba vermelha. Lima et al. (2001), citado por Ventura (2004), encontraram valores de 52,80 a 209,88 mg/100g. Essas

diferenças ocorrem, provavelmente, devido aos diversos fatores citados anteriormente. No caso das polpas, as condições de processamento também podem influenciar no teor de vitamina C.

O teor de polpa e a viscosidade da polpa DTA foram maiores do que os da polpa Ricaeli. Os valores foram de 76,53 e 74,88% de teor de polpa e de 12,73 e 9,42 mPa de viscosidade para cada uma das polpas.

O parâmetro de cor a^* , cujo valor positivo indica a cor vermelha, foi um pouco inferior para a polpa Ricaeli. O parâmetro b^* também foi inferior, indicando cor amarela menos intensa. A luminosidade (L^*), ao contrário, foi superior à da polpa processada.

Comparando-se as determinações realizadas para ambas as polpas, percebe-se que, apesar de algumas diferenças, as mesmas apresentam características condizentes com o que é relatado na literatura.

Para a polpa Ricaeli foram realizadas, ainda, as determinações de açúcares totais e redutores, cinzas, lipídios, proteína, fibra dietética e pectina. Os valores encontrados são próximos aos reportados pela literatura. Observa-se que a polpa de goiaba apresenta altos teores de açúcares e fibra, e baixos teores de proteína e lipídios. O teor de pectina da polpa foi de 1,32%. Segundo Dhingra et al. (1983), citado por Manica et al. (1998), o teor de pectina da goiaba pode variar de 0,2 a 1,8%, sendo que teores acima de 0,77% são considerados bons para a fabricação de doces em massa e para a manutenção das qualidades da fruta após a colheita. Além disso, altos teores de pectina estão associados à maior viscosidade de polpas de frutas.

4.2 Estudo reológico da polpa de goiaba

A polpa de goiaba utilizada nesse estudo foi a polpa processada na planta piloto de frutas do DTA. Sua caracterização físico-química foi mostrada na Tabela 8, do item 4.1.

Na Tabela 9 são apresentados os valores da viscosidade aparente da polpa de goiaba para as taxas de deformação de 20, 50 e 80 s⁻¹. Esses baixos valores de taxa de deformação são importantes no início do funcionamento de equipamentos, principalmente nos casos de bombeamento e agitação (VIDAL-BEZERRA, 2000). Além do maior consumo de energia para bombear um suco com maior viscosidade, a incorporação de ar acarreta problemas de operação da bomba e ações indesejáveis, como oxidação e contaminação (BRANCO, 1995). Observa-se, por essa tabela, a diminuição da viscosidade aparente com os aumentos da temperatura e da taxa de deformação.

Tabela 9 – Viscosidade aparente da polpa de goiaba nas taxas de deformação de 20, 50 e 80s⁻¹.

Temperatura (°C)	Viscosidade aparente (Pa.s)		
	20 s ⁻¹	50 s ⁻¹	80 s ⁻¹
15	2,01 ± 0,09	1,08 ± 0,03	0,80 ± 0,02
20	1,95 ± 0,07	1,03 ± 0,02	0,76 ± 0,02
25	1,85 ± 0,07	0,97 ± 0,02	0,70 ± 0,02
30	1,74 ± 0,06	0,93 ± 0,03	0,65 ± 0,00
35	1,66 ± 0,06	0,88 ± 0,02	0,63 ± 0,01
40	1,59 ± 0,06	0,82 ± 0,01	0,59 ± 0,01
45	1,52 ± 0,06	0,78 ± 0,01	0,56 ± 0,01
50	1,48 ± 0,11	0,74 ± 0,00	0,54 ± 0,01
55	1,44 ± 0,01	0,71 ± 0,01	0,51 ± 0,01
60	1,44 ± 0,01	0,68 ± 0,01	0,49 ± 0,00

Média ± desvio-padrão

Ferreira et al. (2002) obtiveram valores de viscosidade inferiores aos encontrados neste trabalho. No entanto, os mesmos trabalharam com polpa de goiaba cujo teor de sólidos solúveis era de 4,80°Brix, valor bem inferior ao teor da polpa utilizada neste trabalho (10,37°Brix). O aumento da viscosidade aparente com a concentração de sólidos solúveis, à taxa de deformação e temperatura constantes, é relatado na literatura (ADORNO, 1997; SILVA, 2000). Além disso, a viscosidade está associada ao número, tamanho e forma das partículas

suspensas presentes em sucos e polpas de frutas (SARAVACOS, 1970; VASQUES, 2003).

Segundo Holdsworth (1971), a maioria dos fluidos alimentícios apresenta comportamento pseudoplástico, cuja viscosidade aparente decresce com o aumento da taxa de deformação. Essa característica é observada para a polpa de goiaba na Figura 13.

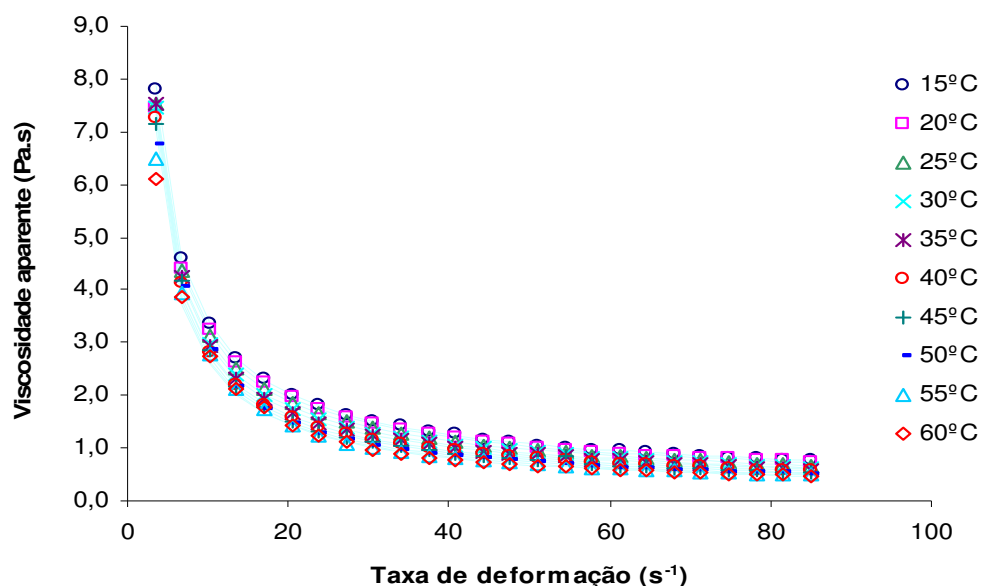


Figura 13 – Relação entre a viscosidade aparente e a taxa de deformação para a polpa de goiaba, em diferentes temperaturas.

A Figura 14 demonstra o caráter pseudoplástico da polpa de goiaba pela relação entre a tensão de cisalhamento (τ) e a taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) nas diferentes temperaturas estudadas. Os pontos marcados representam os pontos experimentais médios do reograma, enquanto que as linhas contínuas são os resultados dos ajustes pelo modelo de Mizrahi-Berk. A não linearidade entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação aplicada demonstra o comportamento não-newtoniano da polpa. Verifica-se, ainda, que as inclinações das curvas de escoamento diminuem com o aumento da taxa de deformação, evidenciando o decréscimo da viscosidade aparente com o aumento da taxa de deformação, que confirma o comportamento pseudoplástico da polpa de goiaba.

Esse comportamento pseudoplástico foi encontrado em estudos anteriores realizados com purê de frutas (BREKKE; MYERS; AQUINO, 1978; VITALI; RAO, 1982; ADORNO, 1997), suco de goiaba (ZAINAL et al., 2001; VASQUES, 2003) e polpa de goiaba (HARNANAN; TEJINDER; BAINS, 2001; FERREIRA et al., 2002).

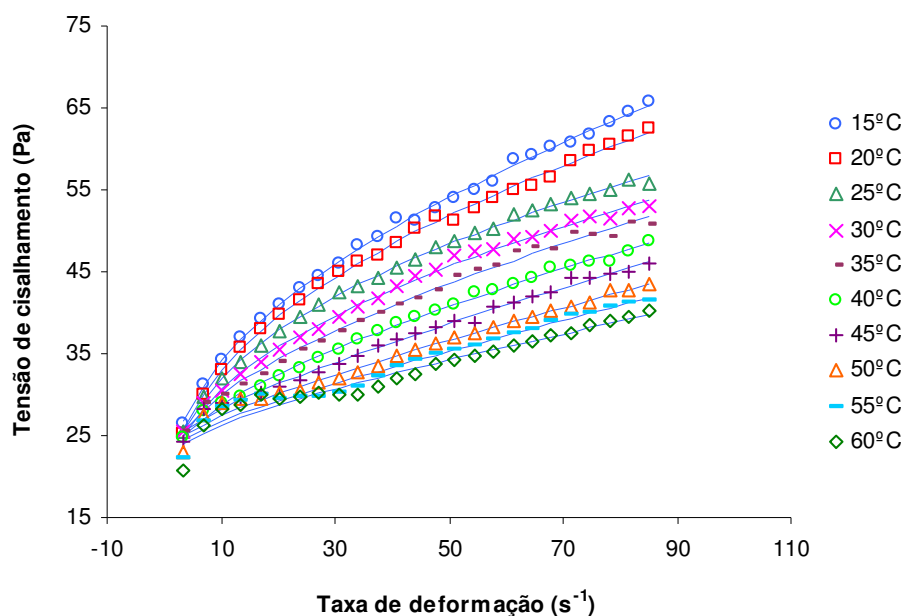


Figura 14 – Relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação para a polpa de goiaba, em diferentes temperaturas.

A pseudoplasticidade foi ainda verificada em outros trabalhos com frutas, como os realizados com polpa de acerola (MATTA, 1999; SILVA, 2000), polpa de manga (VIDAL-BEZERRA, 2000) e polpa de araçá e amora-preta (HAMINIUK, 2005). Pelegri, Vidal e Gasparetto (2000) verificaram o comportamento pseudoplástico nas polpas de manga e abacaxi, sendo este efeito mais pronunciado para as polpas integrais do que para as polpas clarificadas por centrifugação.

Tanglertpaibul e Rao (1987) mostraram que o comportamento reológico de sucos e polpas de frutas está relacionado aos teores de sólidos solúveis em suspensão em função da forma, tamanho, concentração das partículas suspensas e da estrutura do sistema.

As Figuras 13 e 14 também mostram a influência da temperatura na viscosidade aparente da polpa de goiaba. Pode-se observar que, para uma taxa de deformação fixa, ocorre a diminuição da viscosidade com o aumento da temperatura. De acordo com Queiroz (1998) e Silva (2000), a temperatura é um dos fatores que mais afetam a viscosidade de polpa de frutas.

4.2.1 Determinação dos parâmetros reológicos da polpa de goiaba

Para comparar os ajustes aos modelos da Lei de Potência, Herschel-Bulkley e Mizrahi-Berk foram determinados os parâmetros reológicos e estatísticos para a polpa de goiaba nas temperaturas estudadas, utilizando-se as equações 3, 4 e 5, respectivamente. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Parâmetros reológicos e estatísticos para a polpa de goiaba.

Lei de Potência (Ostwald-de-Waele)										
	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C
K	16,760	16,576	17,203	16,628	16,486	16,274	16,642	16,839	16,736	17,047
n	0,302	0,293	0,266	0,260	0,251	0,239	0,220	0,204	0,196	0,182
R ²	0,992	0,994	0,995	0,989	0,976	0,972	0,951	0,941	0,924	0,920
χ^2	0,534	0,352	0,304	0,592	1,098	1,051	1,425	1,337	1,546	1,367
SSR	21,554	15,305	10,156	18,035	34,106	31,312	44,393	42,393	48,598	42,651
Lei de Potência Generalizada (Herschel-Bulkley)										
	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C
τ_0	16,923	14,104	14,473	17,214	20,926	21,596	23,610	23,505	23,401	21,828
K	5,551	6,838	6,728	4,493	2,326	1,645	0,800	0,652	0,517	0,953
n	0,486	0,437	0,414	0,472	0,582	0,629	0,751	0,769	0,802	0,658
R ²	0,998	0,998	0,999	0,997	0,994	0,997	0,993	0,984	0,968	0,945
χ^2	0,096	0,120	0,056	0,110	0,177	0,086	0,220	0,438	0,740	1,093
SSR	4,975	6,288	2,649	4,773	7,674	2,946	6,683	11,874	20,180	29,525
Lei de Mizrahi-Berk										
	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C
K ₀	0,994	0,827	0,856	1,062	1,243	1,283	1,347	1,351	1,352	1,321
K	0,342	0,482	0,457	0,260	0,109	0,070	0,031	0,024	0,019	0,031
n	0,197	0,156	0,152	0,213	0,331	0,392	0,527	0,562	0,599	0,490
R ²	0,998	0,998	0,998	0,997	0,994	0,997	0,993	0,985	0,970	0,948
χ^2	0,082	0,108	0,061	0,128	0,197	0,091	0,208	0,402	0,696	1,038
SSR	4,343	5,691	2,852	5,448	8,490	3,173	6,444	10,923	19,057	27,899

Observa-se nesta tabela que, para o modelo da Lei de Potência, os valores do coeficiente de determinação (R^2) variaram de 0,920 a 0,995. Para o teste de qui-quadrado (χ^2), a variação foi de 0,304 a 1,546 e para a soma dos quadrados dos resíduos (SSR) foi de 10,156 a 48,598. Os modelos de Herschel-Bulkley e de Mizrahi-Berk apresentaram valores mais elevados de R^2 e menores valores para χ^2 e para SSR, demonstrando serem mais adequados para descrever o comportamento reológico da polpa de goiaba em todas as temperaturas avaliadas. Apesar dos dois modelos apresentarem valores aproximados, referentes a cada um dos parâmetros estatísticos, o modelo de Mizrahi-Berk proporcionou parâmetros de ajuste um pouco melhores que o de Herschel-Bulkley.

No trabalho de Ferreira et al. (2002), os dados experimentais foram ajustados utilizando-se o modelo de Mizrahi-Berk, que descreveu satisfatoriamente o comportamento reológico da polpa de goiaba. Vitali e Rao (1982) também verificaram a adequação do modelo de Mizrahi-Berk ao purê de goiaba. Já Adorno (1997) e Harnanan, Tejinder e Bains (2001), estudando suco e polpa de goiaba, respectivamente, descreveram o bom ajuste do modelo de Herschel-Bulkley.

O caráter pseudoplástico da polpa de goiaba é configurado pelos valores do índice de comportamento (n), que estão abaixo da unidade. Esses valores indicam o grau de pseudoplasticidade de sucos e polpas de frutas, sendo que quanto mais afastado da unidade, maior a pseudoplasticidade do produto (SILVA, 2000). Os valores de índice de comportamento (n) para purês de frutas situam-se, em sua maioria, na faixa de 0,30 a 0,50 e a variação desse parâmetro é função de diversas variáveis, tais como: variedade, processamento, grau de maturação e método de determinação dos parâmetros reológicos (HOLDSWORTH, 1971).

4.2.2 Efeito da temperatura sobre os parâmetros reológicos

O efeito da temperatura sobre a viscosidade aparente, sobre o índice de comportamento (n) e sobre o índice de consistência (K) foi avaliado nesse estudo reológico da polpa de goiaba.

O modelo de Arrhenius (Equação 6) foi usado para indicar o efeito da temperatura na viscosidade aparente (η_a) a uma taxa de deformação específica. Esse modelo indica a tendência de diminuição da viscosidade aparente com o aumento da temperatura (HOLDSWORTH, 1971).

Mediante um ajuste não linear dos dados de viscosidade aparente ao modelo de Arrhenius, determinou-se os valores de energia de ativação e do parâmetro (η_o) da polpa de goiaba, para as taxas de deformação de 20, 50 e 80 s⁻¹. Os dados são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Efeito da temperatura sobre a viscosidade aparente da polpa de goiaba nas taxas de deformação de 20, 50 e 80 s⁻¹.

Taxa de deformação (s ⁻¹)	Parâmetros		
	η_o (Pa.s)	$E_{at, \eta}$ (kcal.gmol ⁻¹)	R^2
20	0,124	1,594	0,983
50	0,033	2,001	0,996
80	0,020	2,114	0,994

Os valores do coeficiente de determinação (R^2) variaram de 0,983 a 0,996, indicando a boa explicação da equação tipo Arrhenius para avaliação do efeito da temperatura na polpa de goiaba. A diminuição da viscosidade aparente com o aumento da temperatura pode ser observada na Figura 15. O modelo de Arrhenius também mostrou-se adequado no trabalho de Vitali e Rao (1982), que estudaram purês de goiaba nas concentrações entre 9,8 e 16,0°Brix, na faixa de temperatura entre 25 e 60°C.

A ordem de grandeza da energia de ativação indica a dependência da viscosidade com a temperatura, sendo que o aumento da temperatura provoca um efeito de diminuição da viscosidade (HOLDSWORTH, 1971; SILVA, 2000). Os valores de energia de ativação ($E_{at, \eta}$) para o escoamento da polpa de goiaba nas taxas de deformação avaliadas, indicados na Tabela 11, se aproximam de valores encontrados na literatura para diversas polpas de frutas.

O efeito da temperatura sobre o índice de comportamento (n) do modelo de Mizrahi-Berk foi ajustado buscando-se uma dependência do tipo linear em função da temperatura, sendo descrito pela seguinte equação:

$$n = A + BT \quad (\text{Equação 21})$$

onde, A é o coeficiente linear, B é o coeficiente angular (K^{-1}) e T a temperatura absoluta (K).

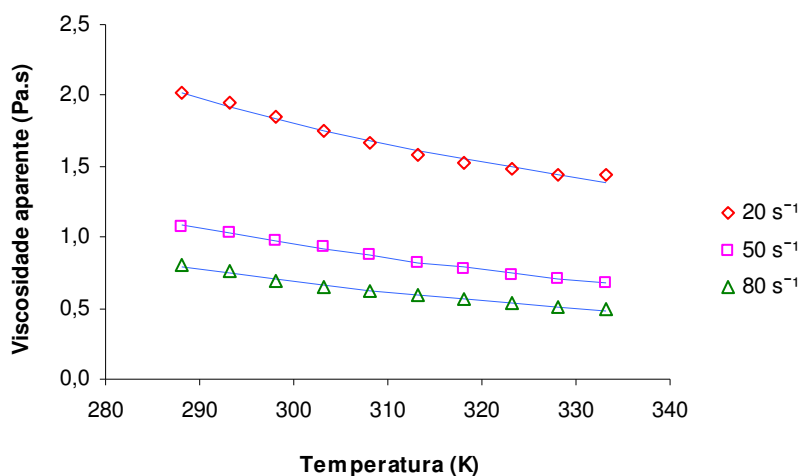


Figura 15 – Efeito da temperatura sobre a viscosidade aparente da polpa de goiaba nas taxas de deformação de 20, 50 e 80 s⁻¹.

Para essa análise foi considerada a faixa de temperatura entre 25 e 55°C, que demonstrou uma tendência de acréscimo de n com o aumento de temperatura. A Figura 16 representa o efeito da temperatura sobre o parâmetro n para a polpa de goiaba. Observa-se que o índice de comportamento cresce com o aumento da temperatura. O coeficiente de determinação (R^2) encontrado foi de 0,974, demonstrando uma boa relação entre os parâmetros avaliados, na faixa de temperatura analisada.

Apesar de alguns autores relatarem que o índice de comportamento é pouco afetado pela temperatura, muitos trabalhos indicam o contrário. O mesmo comportamento encontrado neste estudo foi descrito, dentre outros, para suco de goiaba (ZAINAL et al., 2001), polpa de manga (VIDAL-BEZERRA, 2000) e suco de

acerola (SILVA, 2000). Essa variação nos resultados pode ser explicada pelas diferenças nas características das matérias-primas avaliadas.

Para avaliar o efeito da temperatura sobre o índice de consistência (K) do modelo de Mizrahi-Berk, buscou-se uma dependência do tipo Arrhenius, usando a seguinte equação:

$$\ln K = A + BT^{-1} \quad (\text{Equação 22})$$

onde, A é o coeficiente linear, B é o coeficiente angular (K^{-1}) e T a temperatura absoluta (K).

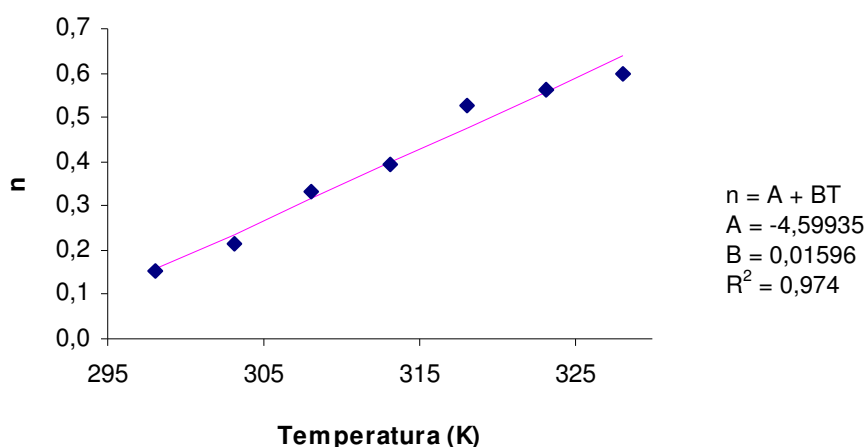


Figura 16 – Efeito da temperatura sobre o índice de comportamento (n) do modelo de Mizrahi-Berk para a polpa de goiaba.

Nesse caso também foi considerada a faixa de temperatura entre 25 e 55°C, que demonstrou uma tendência de decréscimo com o aumento de temperatura. O efeito da temperatura sobre o parâmetro K para a polpa de goiaba é observado na Figura 17. Verifica-se que o índice de consistência aumenta com o inverso da temperatura, indicando que esse índice diminui com o aumento da temperatura. Para a faixa de temperatura analisada, o alto coeficiente de determinação (R^2) encontrado (0,995) demonstra a validade dessa correlação.

Saravacos (1970) verificou que o índice de consistência (K) diminui significativamente em altas temperaturas para purês de maçã, pêssego e pêra. Zainal et al. (2001), Vidal-Bezerra (2000) e Silva (2000) também descreveram esse comportamento para suco de goiaba, polpa de manga e suco de acerola, respectivamente.

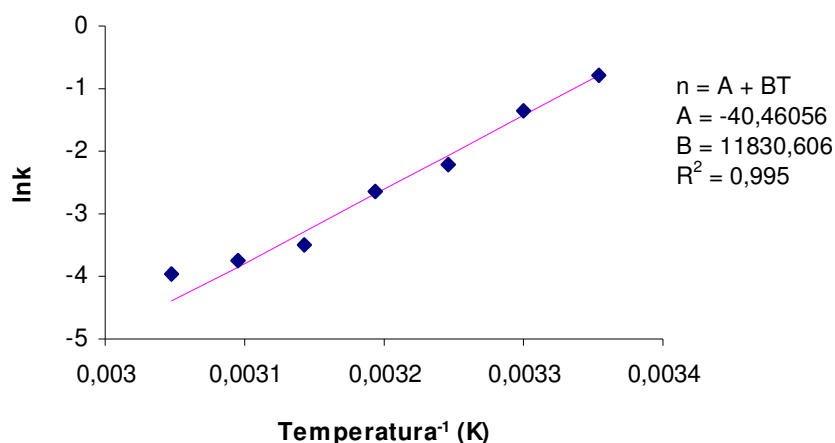


Figura 17 – Efeito da temperatura sobre o índice de consistência (K) do modelo de Mizrahi-Berk para a polpa de goiaba.

4.3 Tratamento enzimático da polpa de goiaba

As características físico-químicas da polpa de goiaba DTA, antes e após a hidrólise enzimática, estão mostradas na Tabela 12. Os modelos compostos de acordo com a Metodologia de Superfície de Resposta não foram validados estatisticamente para os parâmetros estudados.

A eficiência da hidrólise, entretanto, foi avaliada pela redução da viscosidade da polpa e pela manutenção do seu teor de carotenóides (licopeno). Em todos os ensaios realizados, houve uma significativa redução na viscosidade e no teor de polpa em suspensão. Isso demonstra que o tratamento enzimático permitiu a quebra de macromoléculas como pectina, amido e celulose, levando a uma redução na viscosidade da polpa, independentemente do tempo e da concentração de enzima utilizada.

O efeito da hidrólise enzimática na viscosidade da polpa de goiaba pode ser verificado ao se comparar os valores obtidos em cada ensaio e o valor inicial da

viscosidade da polpa. A redução variou de 87,4 a 90,3%. As taxas de redução da viscosidade reportadas na literatura normalmente são altas, variando de acordo com as concentrações, tempos de incubação e temperaturas utilizadas. Matta (1999) relatou uma redução de 80% na viscosidade da polpa de acerola, quando utilizou 0,01% da enzima Pectinex por 60 minutos. A viscosidade da polpa de goiaba foi reduzida em 62,9% no trabalho de Brasil, Maia e Figueiredo (1995), ao utilizarem 600 ppm da enzima Clarex-L durante 120 min a 45°C. Em outro estudo com polpa de goiaba, Imungi, Scheffeldt e Saint-Hilaire (1980) observaram uma redução de 99,5% na viscosidade da polpa, tratada com 400 ppm de enzima Pectinex a 45°C por 90 minutos.

A redução do teor de polpa variou de 41,5 a 51,3%, sendo observadas diferenças significativas ($p \leq 0,05$) entre as amostras de cada ensaio e a polpa de goiaba antes da hidrólise enzimática. Esses valores correspondem aos tempos de 30 e 90 minutos, respectivamente, para amostras tratadas com mesma concentração de enzima (15 mg/100g). Para mesmas concentrações de enzima, observa-se uma redução no teor de polpa com o maior tempo de incubação. Esse mesmo comportamento foi observado por Balischi (2002) e por Matta (1999), que observou uma redução de 49% no teor de polpa de acerola, tratada com 0,02% da enzima Pectinex Ultra SP-L à 35°C.

Com exceção da viscosidade e do teor de polpa, os demais parâmetros físico-químicos variaram muito pouco com a hidrólise. Entretanto, foram observadas diferenças estatísticas entre as amostras de cada ensaio e a polpa de goiaba antes da hidrólise enzimática, nas determinações de pH, acidez total titulável e sólidos totais.

Tabela 12 – Características físico-químicas da polpa de goiaba, antes e após hidrólise enzimática¹.

Ensaio [] (mg/100g) / t (min)	°Brix	pH	ATT ²	Sólidos totais (%)	Viscosidade (mPa.s)	Teor de polpa (%)	Carotenóides ³ (µg/g)	ΔE*
Polpa	10,37^a ± 0,06	3,95^a ± 0,03	0,62^a ± 0,00	13,79^a ± 0,02	12,73^a ± 0,01	76,53^a ± 0,65	80,54^a ± 1,37	-
10 / 45	10,40 ^a ± 0,00	3,69 ^b ± 0,01	0,68 ^b ± 0,00	12,61 ^b ± 0,00	1,61 ^b ± 0,00	41,26 ^b ± 0,71	80,15 ^a ± 1,12	0,83
20 / 45	10,35 ^a ± 0,05	3,67 ^b ± 0,01	0,68 ^b ± 0,02	12,67 ^b ± 0,01	1,57 ^b ± 0,01	42,23 ^b ± 0,70	79,14 ^a ± 1,03	0,93
10 / 75	10,50 ^b ± 0,00	3,66 ^b ± 0,00	0,69 ^b ± 0,01	12,21 ^b ± 0,02	1,29 ^b ± 0,01	40,05 ^b ± 0,82	74,96 ^b ± 1,10	0,90
20 / 75	10,30 ^a ± 0,00	3,64 ^b ± 0,01	0,70 ^b ± 0,00	11,99 ^b ± 0,02	1,24 ^b ± 0,00	41,02 ^b ± 0,63	74,90 ^b ± 0,95	0,97
05 / 60	10,45 ^a ± 0,05	3,70 ^b ± 0,04	0,69 ^b ± 0,00	13,00 ^b ± 0,00	1,39 ^b ± 0,01	42,07 ^b ± 0,74	74,22 ^b ± 0,20	0,92
25 / 60	10,40 ^a ± 0,00	3,70 ^b ± 0,01	0,72 ^b ± 0,00	12,18 ^b ± 0,03	1,30 ^b ± 0,00	39,81 ^b ± 0,55	74,04 ^b ± 0,96	0,94
15 / 30	10,30 ^a ± 0,00	3,68 ^b ± 0,03	0,72 ^b ± 0,02	12,90 ^b ± 0,01	1,39 ^b ± 0,01	44,74 ^b ± 0,92	74,01 ^b ± 1,63	0,96
15 / 90	10,50 ^b ± 0,00	3,70 ^b ± 0,01	0,71 ^b ± 0,00	11,59 ^b ± 0,02	1,35 ^b ± 0,01	37,26 ^b ± 0,75	80,37 ^a ± 1,18	1,01
15 / 60	10,40 ^a ± 0,10	3,66 ^b ± 0,04	0,70 ^b ± 0,00	12,83 ^b ± 0,00	1,42 ^b ± 0,00	40,69 ^b ± 0,84	76,09 ^b ± 0,94	0,97
15 / 60	10,30 ^a ± 0,00	3,66 ^b ± 0,04	0,70 ^b ± 0,00	12,58 ^b ± 0,01	1,42 ^b ± 0,01	40,87 ^b ± 0,51	76,58 ^b ± 1,09	0,94
15 / 60	10,40 ^a ± 0,00	3,65 ^b ± 0,03	0,70 ^b ± 0,00	12,77 ^b ± 0,00	1,41 ^b ± 0,00	40,78 ^b ± 0,61	77,94 ^b ± 0,83	0,90

¹ Média de três repetições ± desvio padrão (base úmida) / Médias com expoentes diferentes em cada ensaio em relação à polpa indicam diferença estatística ($p \leq 0,05$)

² Acidez total titulável (g/100g expressa em ácido cítrico)

³ µg/g expressos em licopeno

[] : concentração da enzima em mg/100g

ΔE* : diferença de cor

A alteração no teor de sólidos solúveis foi muito discreta, havendo um pequeno aumento na maioria dos ensaios. Imungi, Scheffeldt e Saint-Hilaire (1980), Sandhu e Bhatia (1985) e Chopda e Barrett (2001), trabalhando com polpa de goiaba, obtiveram resultados semelhantes. Em cada um desses estudos, os valores de sólidos solúveis encontrados foram de 9,6, 11 e 8,8 para as polpas controles e de 9,7, 11 e 9,1 para as polpas tratadas com enzimas, respectivamente. Brasil, Maia e Figueiredo (1995) relataram um aumento de cerca de 25,74% no teor de sólidos solúveis de polpa de goiaba tratada com 600 ppm da enzima Clarex-L.

A redução no valor de pH variou de 6,4 a 8,1%, enquanto a acidez titulável aumentou numa faixa entre 10,5 e 16,7%. Esses valores são próximos aos encontrados por Sandhu e Bhatia (1985) no tratamento enzimático de polpa de goiaba, cujo pH foi reduzido em 6,10% e a acidez elevada em 8,57%.

O teor de sólidos totais foi reduzido. Nesse parâmetro, houve uma variação de 5,7 a 16%. Matta (1999) relatou uma redução de 6,6% na hidrólise de polpa de acerola, utilizando 0,01% da enzima Pectinex Ultra SP-L por 30 minutos. Comportamento semelhante foi encontrado por Balischi (2002) ao hidrolisar polpa de acerola com essa mesma enzima.

A polpa de goiaba utilizada no tratamento enzimático apresentou os seguintes parâmetros de cor: 48,21 (L^*), 22,28 (a^*) e 17,50 (b^*). Os valores mostrados na Tabela 12 indicam que a diferença de cor (ΔE^*) entre a amostra inicial e as amostras de cada ensaio realizado foi muito pequena. Em seu trabalho com polpa de acerola, Balischi (2002) observou que, mantendo-se os tempos de tratamento e as concentrações da enzima Pectinex Ultra SP-L, o aumento de temperatura provoca uma maior redução de cor. Brasil, Maia e Figueiredo (1995), relataram um aumento na absorbância entre a amostra inicial de polpa de goiaba e a amostra tratada enzimaticamente, a 45°C por 120 minutos. Segundo os autores, a variação de cor entre as amostras se deve a um certo grau de escurecimento enzimático, resultante, provavelmente, da ocorrência de reações

do tipo caramelização dos açúcares, oxidação do ácido ascórbico e, em menor grau, das reações de Maillard.

A concentração de carotenóides totais, expressa em licopeno, variou de 74,01 a 80,37 $\mu\text{g/g}$. Pela aplicação da ANOVA, foi detectada diferença estatística entre as amostras da maioria dos ensaios e a amostra da polpa antes da hidrólise. No entanto, os efeitos da concentração da enzima e do tempo de hidrólise no teor de carotenóides não foram validados pela aplicação da Metodologia de Superfície de Resposta. O coeficiente de determinação foi muito baixo (0,17), indicando que não houve uma relação específica entre os parâmetros analisados e o teor de carotenóides das amostras. Sandhu e Bhatia (1985) não detectaram diferença significativa no teor de β -caroteno de polpa de manga, determinado antes e após hidrólise enzimática. Já Silva et al. (2005), trabalhando com suco de maracujá, observaram um aumento no teor de carotenóides totais após a hidrólise.

De acordo com os resultados obtidos, observa-se a grande redução da viscosidade e do teor de polpa da goiaba em todas as condições estudadas, sendo que, nas demais características físico-químicas, houve apenas pequenas alterações. Considerando-se que o objetivo do tratamento enzimático da polpa de goiaba foi reduzir sua viscosidade, visando sua utilização no processo de microfiltração, optou-se pela aplicação de uma menor concentração de enzima e tempo de incubação (5 mg/100g da enzima Pectinex[®] 100L por 30 minutos), o que significa menores custos.

4.4 Microfiltração da polpa de goiaba Ricaeli

4.4.1 Polpa utilizada na alimentação

Para os ensaios de microfiltração, foi utilizada a polpa de goiaba doada pela empresa Ricaeli, que foi preparada de acordo com o item 3.2.5.1.

As características físico-químicas da polpa de goiaba hidrolisada, utilizada como alimentação nos ensaios de microfiltração, são apresentadas na Tabela 13.

Os efeitos da hidrólise enzimática na polpa Ricaeli foram similares aos encontrados no estudo realizado com a polpa DTA. As características físico-químicas não tiveram alterações significativas, excetuando-se a viscosidade e o teor de polpa. No entanto, como foi utilizada uma menor concentração da enzima Pectinex® 100L, a redução da viscosidade e do teor de polpa foi menor do que a redução obtida no estudo enzimático realizado anteriormente.

Tabela 13 – Características físico-químicas da polpa de goiaba Ricaeli utilizada nos ensaios de microfiltração antes e após hidrólise enzimática.

Determinações	Polpa Ricaeli	Polpa Ricaeli hidrolisada
pH	4,16 ± 0,04	4,13 ± 0,01
ATT ¹	0,405 ± 0,01	0,410 ± 0,01
Sólidos solúveis (°Brix)	9,57 ± 0,15	9,50 ± 0,01
Sólidos totais (%)	13,53 ± 0,04	13,33 ± 0,08
Açúcares totais (%)	7,66 ± 0,13	7,67 ± 0,10
Açúcares redutores (%)	5,16 ± 0,04	5,36 ± 0,03
Cinzas (%)	0,55 ± 0,01	0,54 ± 0,03
Lipídios (%)	0,40 ± 0,03	0,36 ± 0,00
Proteína (%)	0,42 ± 0,02	0,44 ± 0,00
Fibra (%)	4,51 ± 0,12	3,93 ± 0,18
Carotenóides totais ²	78,45 ± 1,19	78,42 ± 0,96
Ácido ascórbico (mg/100g)	101,47 ± 0,16	106,37 ± 0,09
Viscosidade (mPa.s)	9,42 ± 0,01	3,65 ± 0,01
Teor de polpa (%)	74,88 ± 0,07	48,10 ± 0,15
L*	49,23 ± 0,08	47,84 ± 0,09
a*	19,19 ± 0,17	19,01 ± 0,18
b*	15,64 ± 0,10	17,62 ± 0,08

*Média de três repetições ± desvio padrão (base úmida)

¹ Acidez total titulável (g/100g expressa em ácido cítrico)

² µg/g expressos em licopeno

Na hidrólise da polpa Ricaeli, foi observado um aumento no teor de vitamina C. Esse aumento pode ser explicado pela ação da enzima na liberação do ácido ascórbico da película da fruta, que é conhecida por possuir 2,2 vezes mais vitamina C que o centro da fruta (BERK, 1976; AMOTH, 1978 apud IMUNGI; SCHEFFELDT; SAINT-HILAIRE, 1980).

O teor de açúcares redutores foi elevado em 3,88%. Esse mesmo efeito foi verificado no trabalho de Brasil, Maia e Figueiredo (1995), que também citou os

estudos de Bezusov et al. (1989) e de Floribeth; Lastreto; Cooke (1981). Os autores explicaram tal fato pela ação hidrolítica das enzimas pécnicas sobre os açúcares não redutores.

4.4.2 Características do processo

As variáveis independentes escolhidas para os ensaios de microfiltração foram a temperatura (°C) e a pressão transmembrana (bar). A velocidade tangencial não foi avaliada devido a restrições do equipamento micro-piloto utilizado no processo, que restringia os limites de uso da pressão e velocidade simultaneamente. No entanto, a velocidade de circulação foi calculada, baseando-se na vazão do retido e na área de secção transversal da membrana. Para a determinação da vazão, o retido foi coletado em intervalos de tempo de 5 minutos.

Os dados da velocidade tangencial, no início e no final de cada ensaio realizado, são apresentados na Tabela 14.

A velocidade inicial de processamento variou de 3,72 a 4,34 m/s, para os ensaios 4 e 1, respectivamente. Ao atingir o fator de concentração 1,5, a velocidade variou de 3,34 a 3,92 m/s, para os ensaios 5 e 7, respectivamente. Na maioria dos processos, houve uma redução da velocidade tangencial de 8,5 a 11,5%. No ensaio 4, entretanto, a diminuição foi de apenas 4,7%, enquanto no ensaio 5 foi de 17,8%. A redução da velocidade tangencial ocorre devido à concentração contínua do retido, com o conseqüente aumento de sua viscosidade. No caso do experimento 5, a maior redução da velocidade tangencial se deve, provavelmente, a menor temperatura utilizada (20°C), que influencia diretamente na viscosidade do retido.

Algumas variações durante os ensaios podem ter influenciado nos valores da velocidade tangencial. A temperatura da polpa tendia a aumentar durante o processo em até 3°C, devido ao atrito gerado pelo bombeamento do sistema de microfiltração. O seu controle era feito pelo ajuste da temperatura do banho termostaticado, conectado ao trocador de calor do equipamento.

Para manter a pressão transmembrana constante, eram feitos ajustes na válvula de contra-pressão. As oscilações da pressão ocorriam devido à variação do nível de produto no tanque de alimentação e ao aumento da viscosidade da polpa durante o processo de concentração do retido.

O desempenho do processo de microfiltração foi avaliado pelos seguintes parâmetros: aumento da concentração de licopeno no retido, fluxo de permeado e resistência ao fluxo de permeado.

Tabela 14 – Velocidade tangencial dos ensaios de microfiltração da polpa de goiaba.

Ensaio	Temperatura (°C)	Pressão transmembrana (bar)	Velocidade inicial (m/s)	Velocidade final (m/s)
1	25	1,85	4,34	3,84
2	35	1,85	4,22	3,86
3	25	2,55	3,76	3,41
4	35	2,55	3,72	3,55
5	20	2,20	4,07	3,34
6	40	2,20	3,86	3,42
7	30	1,50	4,27	3,92
8	30	2,90	3,78	3,42
9	30	2,20	3,97	3,60
10	30	2,20	4,04	3,63
11	30	2,20	4,06	3,60

Os dados obtidos para o cálculo de fluxo, assim como seus resultados em cada ensaio realizado neste trabalho, são apresentados na Tabela 15. Esses dados se referem a um fator de concentração (FC) 1,5, definido para esse processo de microfiltração da polpa de goiaba em função da capacidade máxima do tanque de alimentação, das condições de operação do equipamento e da característica viscosa da polpa.

Observa-se, pela Tabela 15, que os valores de fluxo a FC 1,5 (J_F) variaram de 77,18 a 118,89 kg/h.m², para os ensaios 5 e 6, respectivamente. Esses valores

estão dentro da faixa reportada na literatura. Para membranas de mesmo diâmetro de poro, o fluxo pode variar em função do tipo de produto, do tipo de membrana e das condições operacionais do processo. Com membrana de diâmetro de poro de $0,2\ \mu\text{m}$, foram relatados fluxos de 5L/h.m^2 na microfiltração de suco de laranja (VENTURINI FILHO; DORNIER; BELLEVILLE, 2003) e de $190\ \text{L/h.m}^2$ na microfiltração de suco de maçã (FUKUMOTO; DELAQUIS; GIRARD, 1998).

Tabela 15 – Dados experimentais dos ensaios da microfiltração da polpa de goiaba.

Ensaio (°C / bar)	tempo (min)	m_a (g)	m_p (g)	m_r (g)	v_m (m/s)	J_o (kg/h.m^2)	J_F (kg/h.m^2)
1 (25 / 1,85)	61	5175	1725	3450	4,09	110,44	85,73
2 (35 / 1,85)	51	5275	1758	3517	4,04	118,18	104,32
3 (25 / 2,55)	64	5350	1783	3567	3,59	91,28	84,68
4 (35 / 2,55)	52	5285	1761	3524	3,64	124,59	103,36
5 (20 / 2,20)	68	5210	1736	3474	3,71	92,21	77,18
6 (40 / 2,20)	44	5180	1726	3454	3,64	133,31	118,89
7 (30 / 1,50)	55	5216	1739	3477	4,10	122,30	95,79
8 (30 / 2,90)	58	5280	1760	3520	3,60	113,62	91,51
9 (30 / 2,20)	54	5160	1720	3440	3,79	116,24	96,60
10 (30 / 2,20)	56	5200	1733	3467	3,84	114,64	94,03
11 (30 / 2,20)	58	5295	1765	3530	3,83	112,41	91,61

m_a = massa da alimentação; m_p = massa do permeado; m_r = massa do retido

v_m = velocidade tangencial média

J_o = fluxo inicial; J_F = fluxo final

O tratamento enzimático, realizado no preparo da polpa inicial, possivelmente contribuiu para um melhor desempenho do processo, uma vez que, de acordo com a literatura, consegue-se melhorar o fluxo de permeado de sucos e polpas de frutas com a adição de enzimas.

Matta, Cabral e Moretti (2000), estudando a clarificação de suco de acerola por microfiltração, relataram um aumento de 100% no fluxo de permeado da polpa tratada enzimaticamente, cujo fluxo elevou-se de 54 a $109\ \text{L/h.m}^2$.

O acréscimo no fluxo de permeado também foi verificado por Petrus (1997) durante a ultrafiltração de suco de maçã com adição de enzima. O fluxo aumentou de 30 para 100 L/h.m².

Verifica-se ainda, pela Tabela 15, que houve grande variação no tempo de processo, até se atingir o fator de concentração 1,5. O ensaio 6 foi o mais rápido, durando apenas 44 minutos e o ensaio 5 foi o que mais demorou para alcançar o fator de concentração estabelecido: 68 minutos. Como, para esses casos, a massa de alimentação diverge em apenas 0,58%, a diferença nos resultados dos ensaios não deve ser atribuída a esse fator. A variação máxima nos valores de massa inicial foi de apenas 3,68%.

Com o objetivo de visualizar melhor as características de comportamento de cada ensaio realizado, foi plotado um gráfico do fluxo acumulado em função do tempo (Figura 18).

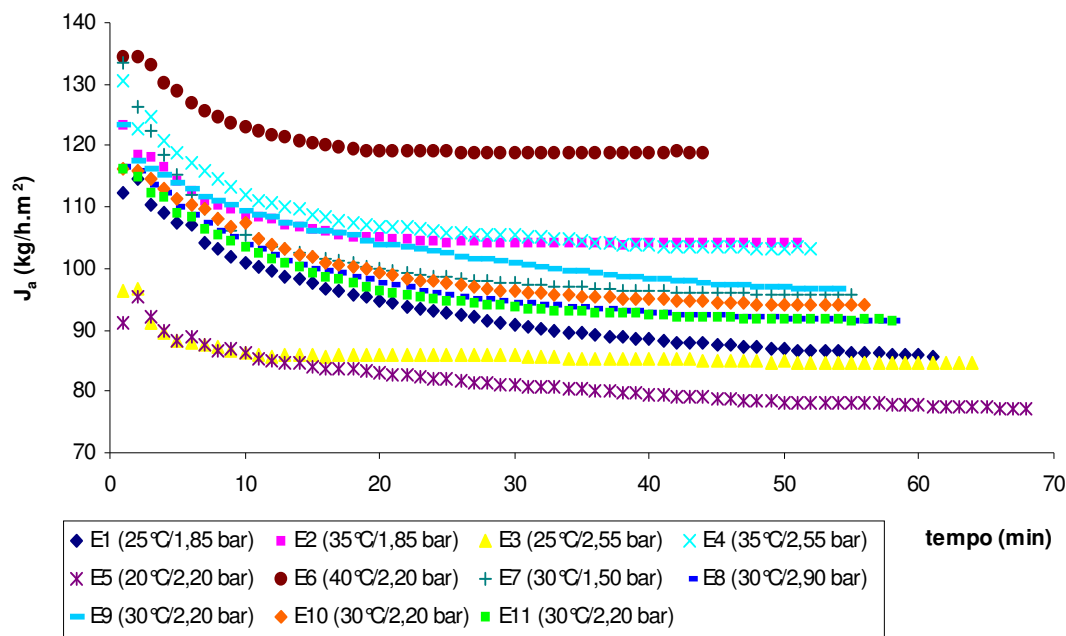


Figura 18 – Curvas de fluxo acumulado de permeado.

Por essa figura, percebe-se a grande influência da temperatura no fluxo de permeado. O ensaio 6, realizado na temperatura de 40°C, teve fluxo inicial (133,31 kg/h.m²) e final (118,89 kg/h.m²) muito superiores aos demais experimentos.

Para os ensaios realizados na temperatura de 35°C (2 e 4) os respectivos fluxos iniciais (118,18 e 124,59 kg/h.m²) e finais (104,32 e 103,36) também foram elevados, porém inferiores ao do ensaio 6. No início do processo, foi verificada uma pequena influência da pressão transmembrana, pois, o ensaio 4, realizado em pressão mais elevada (2,55 bar), apresentou maior fluxo inicial, porém fluxo final com valor próximo ao do ensaio 2 (1,85 bar).

Os ensaios realizados na temperatura de 30°C (7, 8, 9, 10 e 11) tiveram fluxos iniciais variando de 112,41 a 122,30 kg/h.m² e finais de 91,51 a 96,60 kg/h.m², não sendo detectadas grandes diferenças no fluxo em função da pressão.

Os ensaios 1 e 3 tiveram fluxos finais semelhantes, de 85,73 e 84,68 kg/h.m², respectivamente. Porém, para a temperatura aplicada nesses ensaios (25°C), foi observada uma influência da pressão transmembrana durante, aproximadamente, os 30 minutos iniciais do processo. O processo realizado na pressão de 1,85 bar (ensaio 1) obteve fluxo inicial maior que o de 2,55 bar (ensaio 3). Esse comportamento pode ser explicado pela maior resistência ao *fouling* e à polarização da concentração e formação da camada polarizada, na temperatura de 25°C.

O ensaio 5, realizado na temperatura de 20°C, apresentou fluxo inicial (92,21 kg/h.m²) e final (77,18 kg/h.m²) baixo, quando comparado aos demais experimentos.

Esses resultados indicam que o parâmetro temperatura, avaliado nesse estudo, influenciou a curva do fluxo de permeado no processo de microfiltração da polpa de goiaba. O acréscimo da temperatura eleva o fluxo, por diminuir a viscosidade do produto, facilitando a permeação através da membrana.

4.4.3 Ajuste ao modelo da teoria da renovação de superfície

As curvas de fluxo acumulado de permeado foram ajustadas conforme modelo matemático apresentado na Equação 11. Em anexo, são apresentados os gráficos com o modelo ajustado para cada ensaio. Os valores de fluxo inicial e fluxo final utilizados para o ajuste, a taxa de declínio de fluxo “ λ ” e o coeficiente de determinação (R^2) para cada condição estudada são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 – Parâmetros do modelo matemático baseado na teoria da renovação de superfície.

Ensaio	T (°C)	PT (bar)	J_o (kg/h.m ²)	J_F (kg/h.m ²)	λ (min ⁻¹)	R^2
1	25	1,85	110,44	85,73	0,0511	0,9760
2	35	1,85	118,18	104,32	0,1112	0,9158
3	25	2,55	91,28	84,68	0,0960	0,8104
4	35	2,55	124,59	103,36	0,0833	0,9702
5	20	2,20	92,21	77,18	0,0484	0,9854
6	40	2,20	133,31	118,89	0,1202	0,9161
7	30	1,50	122,30	95,79	0,0904	0,9597
8	30	2,90	113,62	91,51	0,0621	0,9727
9	30	2,20	116,24	96,60	0,0500	0,9624
10	30	2,20	114,64	94,03	0,0645	0,9595
11	30	2,20	112,41	91,61	0,0665	0,9582

Ao se iniciar cada processo, o sistema é ajustado às condições do experimento. Por isso, os primeiros pontos podem não representar o comportamento nas condições estabelecidas. Estimando-se em dois minutos o tempo para se fazer tal acerto, não foram considerados os dois primeiros pontos da curva de fluxo no ajuste ao modelo matemático.

Verificando-se os valores do coeficiente de determinação (R^2) mostrados na Tabela 16, percebe-se que, excetuando-se o ensaio 3, o modelo se ajustou bem aos dados experimentais, explicando de 92 a 99% da sua variação.

A taxa de declínio “ λ ” está relacionada à acentuação da queda do fluxo. Na maioria dos casos, quanto maior o valor de “ λ ”, mais acentuada será a curva no início do processamento, que corresponde ao primeiro estágio da curva descrita por Marshall e Daufin (1995).

O valor da taxa de declínio “ λ ” foi maior para o ensaio 6, no qual a temperatura era de 40°C e pressão de 2,20 bar, ou seja, a formação da camada polarizada demorou mais tempo para ser formada. A taxa de declínio foi mais baixa (0,0484) para o ensaio 5 (temperatura de 20°C e pressão de 2,20 bar), ocorrendo a formação mais rápida da camada polarizada.

Ushikubo (2006) relata maiores valores de declínio de fluxo ao utilizar alta pressão (1,1 bar) no estudo da microfiltração da polpa diluída de umbu. Constenla e Lozano (1997), trabalhando com ultrafiltração de suco de maçã tratada enzimaticamente, observaram que a taxa de declínio foi maior quanto maior a velocidade aplicada.

4.4.4 Desempenho do processo

4.4.4.1 Aumento da concentração de licopeno

A Tabela 17 apresenta a porcentagem de aumento da concentração de licopeno no retido em cada ensaio realizado, a diferentes temperaturas e pressões transmembrana.

Os resultados da análise estatística aplicada aos dados obtidos são mostrados na Tabela 18. Para essa análise, foi considerado o erro puro. Em **negrito**, são apresentados os efeitos dos fatores lineares e quadráticos, significativos no nível de 95% de confiança ($p \leq 0,05$).

Observa-se pela Tabela 18 que os efeitos significativos a 95% de confiança foram: temperatura (L), temperatura (Q) e pressão transmembrana (L).

Tabela 17 – Aumento da concentração de licopeno no retido (%) nos ensaios de microfiltração da polpa de goiaba.

Ensaio	Temperatura (°C)	Pressão transmembrana (bar)	Aumento da concentração de licopeno no retido ¹ (%)
1	25	1,85	50,11
2	35	1,85	51,24
3	25	2,55	51,47
4	35	2,55	55,12
5	20	2,20	45,59
6	40	2,20	51,21
7	30	1,50	48,17
8	30	2,90	55,20
9	30	2,20	53,41
10	30	2,20	52,98
11	30	2,20	53,96

¹ calculado pelos dados apresentados na Tabela 34 (diferença percentual entre valores da alimentação e retido)

O efeito estimado indica o quanto cada fator influencia na resposta estudada. Quanto maior o seu valor, maior é a sua influência. Um efeito positivo, para os parâmetros linear e quadrático, indica que o aumento da variável provoca um aumento na resposta. Para o parâmetro linear, um efeito negativo mostra a diminuição na resposta com o aumento da variável. Para o parâmetro quadrático, os efeitos positivo e negativo mostram a existência de uma região de máximo ou mínimo. Isto significa que, quando o efeito quadrático for negativo, a superfície de resposta terá concavidade voltada para baixo (máximo) e, quando for positivo, terá concavidade voltada para cima (mínimo). A Figura 19 indica que a temperatura (Q) foi o efeito de maior influência no aumento da concentração de licopeno no retido.

O valor t expressa o quão grande é a variável em relação ao seu desvio. Quanto maior o seu valor, maior é a probabilidade da variável ser estatisticamente significativa.

Tabela 18 – Efeito estimado, erro puro, coeficiente t e significância estatística de cada fator para o aumento da concentração de licopeno no retido nos ensaios de microfiltração da polpa de goiaba.

Fatores	Efeito estimado	Erro puro	t(2)	Significância estatística (p)
Efeitos principais				
Temperatura (L)	3,1850	0,3480	9,1515	0,0117
Temperatura (Q)	-4,0806	0,4153	-9,8260	0,0102
Pressão transmembrana (L)	3,7993	0,3480	10,9166	0,0083
Pressão transmembrana (Q)	-0,7772	0,4153	-1,8714	0,2022
Efeito de interação				
Temperatura (L) x				
Pressão transmembrana (L)	1,2639	0,4915	2,5718	0,1237

L: linear Q: quadrático

O valor do coeficiente p é o nível de significância da variável independente sobre a resposta estudada. Normalmente, o valor de 95% de confiança é escolhido como intervalo de confiança, podendo-se afirmar que, para valores de p inferiores a 5%, a variável é considerada estatisticamente significativa.

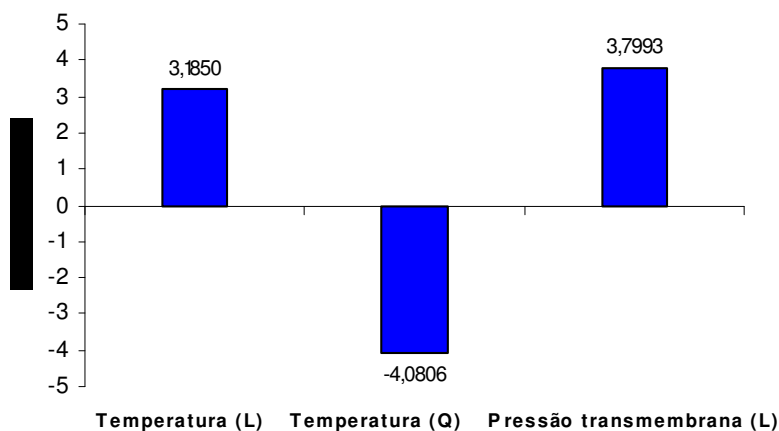


Figura 19 – Efeitos significativos para o aumento da concentração de licopeno no retido da microfiltração da polpa de goiaba.

Eliminando-se os parâmetros não significativos, que foram a pressão transmembrana (Q) e a interação temperatura (L) x pressão transmembrana (L), foi realizada a análise de variância (ANOVA). Verificou-se a significância da regressão e da falta de ajuste no nível de 95% de confiança ($p \leq 0,05$), utilizando-se o teste F, conforme Tabela 19.

Tabela 19 – Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para a variação do aumento da concentração de licopeno no retido nos ensaios de microfiltração da polpa de goiaba.

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	F _{calculado}	F _{tabelado} ($p \leq 0,05$)	R ²
Regressão	71,744	3	23,915	11,41	4,35	0,8303
Resíduo	14,665	7	2,095			
Falta de ajuste	14,182	5	2,836	11,74	19,30	
Erro puro	0,483	2	0,242			
Total	86,409	10				

SQ: soma quadrática GL: grau de liberdade MQ: média quadrática

Para que uma regressão seja considerada útil para fins preditivos, o F_{calculado} deverá ser, pelo menos, quatro a cinco vezes maior que o F_{tabelado}. Além disso, o F da falta de ajuste em relação ao erro puro deve apresentar o menor valor possível e sempre menor que o F da falta de ajuste tabelado, pois, caso contrário, isso indica que os dados não estão bem ajustados ao modelo obtido (BOX; WETZ, 1973).

Observando-se a Tabela 19, verifica-se que o valor F_{calculado} da falta de ajuste foi menor que o F_{tabelado}, revelando que os dados experimentais se ajustaram ao modelo obtido. O coeficiente de correlação (R²) foi de 0,8303, indicando que o modelo explicou 83,03% da variação dos dados experimentais. O valor F_{calculado} da regressão foi superior ao F_{tabelado}, caracterizando uma regressão significativa. Entretanto, o modelo não pode ser considerado preditivo segundo Box e Wetz (1973), pois o F_{calculado} da regressão foi somente 2,6 vezes maior que o F_{tabelado}.

O modelo codificado, proposto para representar a variação do aumento de concentração de licopeno no retido nos ensaios de microfiltração da polpa de goiaba, é o seguinte:

$$Y = 53,075 + 1,592 \times T - 1,927 \times T^2 + 1,900 \times P$$

onde:

Y = aumento da concentração de licopeno no retido (%)

T = temperatura (°C)

P = pressão transmembrana (bar)

Os valores preditos do aumento da concentração de licopeno no retido foram calculados e comparados aos valores experimentais. Desta forma, obteve-se os desvios relativos entre eles, sendo possível uma melhor visualização do ajuste do modelo. Os dados são apresentados na Tabela 20.

De acordo com a Tabela 20, percebe-se que os desvios relativos variaram de 0,03 a 4,91%. Os maiores desvios ocorreram nos ensaios 1, 5 e 7, que tiveram a menor porcentagem de concentração de licopeno no retido, correspondendo aos menores valores de temperatura e pressão aplicados.

A Figura 20 mostra a superfície de resposta (a) e a superfície de contorno (b) geradas pelo modelo codificado proposto.

Tabela 20 – Valores experimentais e preditos pelo modelo para o aumento da concentração de licopeno no retido.

Ensaio	Experimental	Predito	Desvio relativo (%)
1	50,11	47,66	4,91
2	51,24	50,84	0,77
3	51,47	51,46	0,03
4	55,12	54,64	0,88
5	45,59	47,00	-3,10
6	51,21	51,49	-0,54
7	48,17	50,40	-4,62
8	55,20	55,75	-1,01
9	53,41	53,08	0,63
10	52,98	53,08	-0,19
11	53,96	53,08	1,63

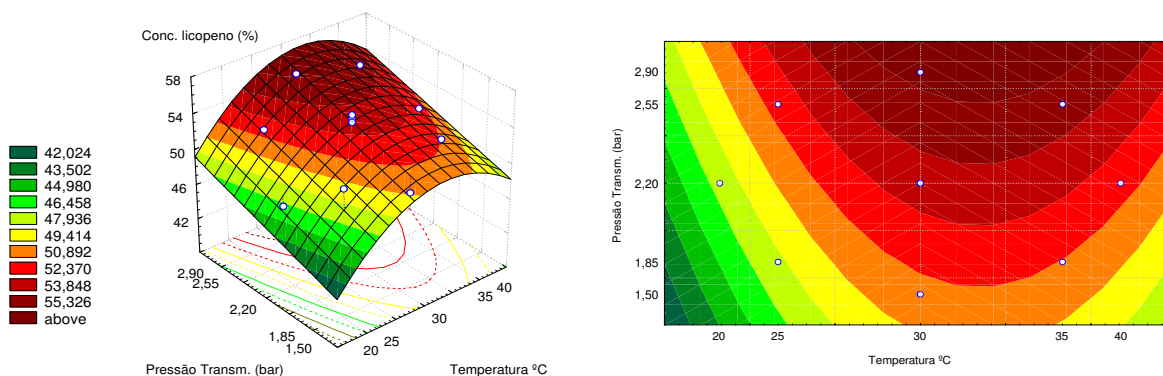


Figura 20 – (a) Superfície de resposta e (b) superfície de contorno para a variação do aumento da concentração de licopeno no retido.

As superfícies de resposta e de contorno confirmam a análise de efeitos com uma região de máximo, permitindo a visualização da variação da resposta para cada parâmetro estudado (temperatura e pressão transmembrana). Verifica-se que a região onde ocorre a máxima concentração de licopeno corresponde à faixa de temperatura de 28 a 35°C e pressões transmembrana acima de 2,20 bar. O ponto central, escolhido para o delineamento experimental ($T = 30^{\circ}\text{C}$ e $P = 2,20$ bar), mostrou-se adequado para a concentração de licopeno da polpa de goiaba por microfiltração.

4.4.4.2 Fluxo de permeado

Os valores de fluxo acumulado de permeado, obtidos nos ensaios de microfiltração de polpa de goiaba em diferentes temperaturas e pressões transmembrana, são apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 – Fluxo de permeado (J_a) obtido nos ensaios de microfiltração da polpa de goiaba.

Ensaio	Temperatura (°C)	Pressão transmembrana (bar)	Fluxo acumulado de permeado (J_a) (kg/h.m²)
1	25	1,85	85,73
2	35	1,85	104,32
3	25	2,55	84,68
4	35	2,55	103,36
5	20	2,20	77,18
6	40	2,20	118,89
7	30	1,50	95,79
8	30	2,90	91,51
9	30	2,20	96,60
10	30	2,20	94,03
11	30	2,20	91,61

Os resultados da análise estatística aplicada aos dados experimentais do fluxo de permeado (J_a) são mostrados na Tabela 22, considerando-se o erro puro. O efeito do fator linear em **negrito** é significativo no nível de 95% de confiança ($p \leq 0,05$).

Neste estudo, somente a temperatura linear apresentou um efeito significativo a 95% de confiança. O efeito da temperatura foi positivo, indicando que o aumento dessa variável provoca um aumento no fluxo de permeado.

Tabela 22 – Efeito estimado, erro puro, coeficiente t e significância estatística de cada fator para o fluxo de permeado obtido nos ensaios de microfiltração da polpa de goiaba.

Fatores	Efeito estimado	Erro puro	t(2)	Significância estatística (p)
Efeitos principais				
Temperatura (L)	24,0925	1,7668	13,6360	0,0053
Temperatura (Q)	3,2988	2,1083	1,5647	0,2581
Pressão transmembrana (L)	-2,0192	1,7668	-1,1429	0,3715
Pressão transmembrana (Q)	-1,1079	2,1083	-0,5255	0,6517
Efeito de interação				
Temperatura (L) x				
Pressão transmembrana (L)	0,0449	2,4949	0,0180	0,9873

L: linear Q: quadrático

Após a eliminação dos parâmetros não significativos, que foram a temperatura (Q), a pressão transmembrana (L), a pressão transmembrana (Q) e a interação temperatura (L) x pressão transmembrana (L), foi realizada a análise de variância (ANOVA). Verificou-se a significância da regressão e da falta de ajuste no nível de 95% de confiança ($p \leq 0,05$), utilizando-se o teste F, conforme Tabela 23.

Tabela 23 – Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para a variação do fluxo de permeado obtido nos ensaios de microfiltração da polpa de goiaba.

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	F_{calculado}	F_{tabelado} (p≤0,05)	R²
Regressão	1157,440	1	1157,440	96,70	5,12	0,9149
Resíduo	107,722	9	11,969			
Falta de ajuste	95,272	7	13,610	2,19	19,35	
Erro puro	12,450	2	6,225			
Total	1265,162	10				

SQ: soma quadrática GL: grau de liberdade MQ: média quadrática

Como pode ser observado na Tabela 23, o modelo apresentou regressão significativa no nível de 95% de confiança, com R² igual a 0,9149, demonstrando que o modelo explicou 91,49% da variação dos dados experimentais. O valor de

$F_{\text{calculado}}$ da regressão foi 18,9 vezes maior que o F_{tabelado} , indicando que o modelo é preditivo, segundo Box e Wetz (1973). A falta de ajuste não foi significativa, pois $F_{\text{calculado}}$ foi menor que o F_{tabelado} , evidenciando que os dados experimentais ajustaram-se ao modelo obtido.

O modelo codificado, proposto para representar o fluxo de permeado nos ensaios de microfiltração da polpa de goiaba, é o seguinte:

$$Y = 94,883 + 12,046 \times T$$

onde:

Y = fluxo de permeado (kg/h.m²)

T = temperatura (°C)

Os valores preditos do fluxo de permeado foram calculados e comparados aos valores experimentais. Desta forma, obteve-se os desvios relativos entre eles sendo possível uma melhor visualização do ajuste do modelo. Os dados são apresentados na Tabela 24.

Tabela 24 – Valores experimentais e preditos pelo modelo para o fluxo de permeado.

Ensaio	Experimental	Predito	Desvio relativo (%)
1	85,73	82,84	3,38
2	104,32	106,93	-2,50
3	84,68	82,84	2,18
4	103,36	106,93	-3,45
5	77,18	77,90	-0,94
6	118,89	111,87	5,91
7	95,79	94,88	0,95
8	91,51	94,88	-3,69
9	96,60	94,88	1,78
10	94,03	94,88	-0,91
11	91,61	94,88	-3,57

De acordo com a Tabela 24, percebe-se que os desvios relativos variaram de 0,91 a 5,91%. Esses valores, de uma forma geral, são baixos e não seguem um critério específico. Os desvios podem estar relacionados às pequenas variações nas condições do processo, como o controle da temperatura e pressão.

A Figura 21 mostra a superfície de resposta (a) e a superfície de contorno (b) geradas pelo modelo codificado proposto.

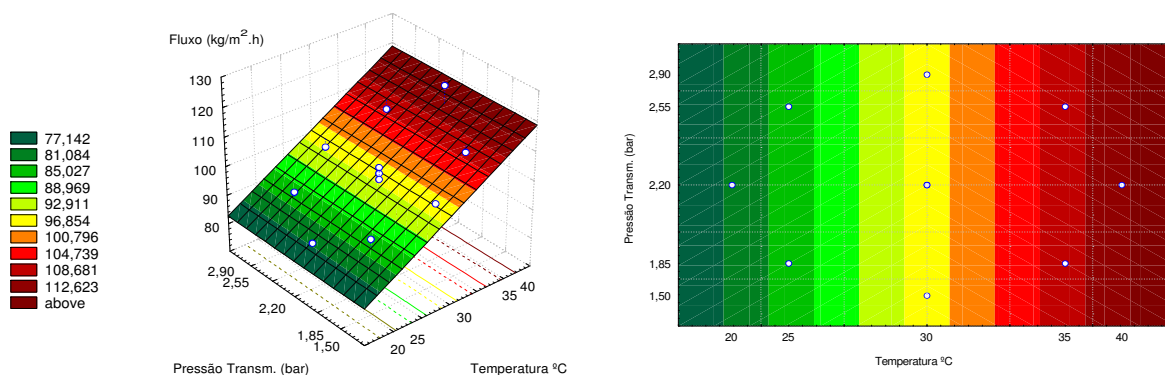


Figura 21 – (a) Superfície de resposta e (b) superfície de contorno para a variação do fluxo de permeado.

As superfícies de resposta e de contorno confirmam a análise de efeitos, que indica a temperatura como o parâmetro que influencia significativamente no fluxo de permeado. Quanto maior a temperatura utilizada no processo, maior o fluxo. Isso se deve à diminuição da viscosidade da polpa com o aumento da temperatura, levando à obtenção de um maior fluxo do permeado.

A pressão transmembrana, nas condições estudadas, não influenciou o fluxo de permeado. A pressão transmembrana é a força motriz do processo de microfiltração, ou seja, é o parâmetro que faz com que o fluido permeie para o outro lado da membrana. Desta forma, seu aumento deveria resultar na elevação do valor de fluxo. Entretanto, em fluidos que contêm muitos sólidos, como é o caso de polpas de frutas, o aumento da pressão leva ao acúmulo de partículas na superfície e à compactação da camada, contribuindo para o *fouling* e reduzindo o fluxo de permeado. Diversos trabalhos são encontrados na literatura relatando que um aumento inicial da pressão leva a um aumento do fluxo até um valor limite,

quando ocorre a consolidação da camada polarizada e do *fouling*. Após este limite, o aumento da pressão transmembrana tende a manter ou decrescer o fluxo de permeado (FUKUMOTO; DELAQUIS; GIRARD, 1998; MATTA; CABRAL; MORETTI, 2000; VENTURINI FILHO; DORNIER; BELLEVILLE, 2003; USHIKUBO, 2006).

4.4.4.3 Resistências ao fluxo de permeado

As resistências ao fluxo de permeado foram calculadas utilizando-se os seguintes dados:

- fluxo pontual (J_P), estabilizado no fator de concentração 1,5; aplicado no cálculo da resistência total (R_T), conforme Equação 16;
- fluxo de água medido antes de cada experimento (J_w); aplicado no cálculo da resistência da membrana (R_M), conforme Equação 14;
- fluxo de água que passa pela membrana após o processamento e retirada da camada polarizada por meio de enxágüe (J_w'); aplicado no cálculo da resistência devida ao *fouling* (R_F), conforme Equação 18.

Para os cálculos das resistências, foram utilizados os dados de viscosidade da água e do permeado, mostrados na Tabela 25. Esta tabela também apresenta os valores de fluxo utilizados no cálculo das resistências.

Tabela 25 – Valores de viscosidade e de fluxo utilizados no cálculo das resistências.

Ensaios (°C / bar)	μ_a (cP)	μ_p (cP)	J_P (kg/h.m ²)	J_w (kg/h.m ²)	J_w' (kg/h.m ²)
1 (25 / 1,85)	1,084	1,203	81,27	492,15	134,98
2 (35 / 1,85)	0,875	1,183	106,77	483,87	147,78
3 (25 / 2,55)	1,084	1,162	82,71	597,24	152,12
4 (35 / 2,55)	0,875	1,245	102,54	608,77	135,33
5 (20 / 2,20)	1,190	1,246	75,51	554,57	137,84
6 (40 / 2,20)	0,801	1,162	116,91	558,17	134,60
7 (30 / 1,50)	0,972	1,245	91,83	420,08	135,95
8 (30 / 2,90)	0,972	1,183	90,12	657,04	127,62
9 (30 / 2,20)	0,972	1,162	93,48	558,44	114,09
10 (30 / 2,20)	0,972	1,158	93,60	560,28	119,34
11 (30 / 2,20)	0,972	1,166	86,46	552,36	109,19

A Tabela 26 apresenta os valores obtidos da resistência total (R_T), da resistência da membrana (R_M), da resistência devida ao *fouling* (R_F) e da resistência causada pela polarização da concentração e pela camada polarizada (R_P). Essa tabela mostra, também, a porcentagem de cada resistência em relação à resistência total.

Tabela 26 – Valores de resistências ao fluxo de permeado e porcentagem de R_M , R_F e R_P em relação à resistência total.

Ensaio	$R_T \cdot 10^{-9}$	$R_M \cdot 10^{-9}$	$R_F \cdot 10^{-9}$	$R_P \cdot 10^{-9}$	R_M (%)	R_F (%)	R_P (%)
(°C / bar)	(m ² /kg)	(m ² /kg)	(m ² /kg)	(m ² /kg)			
1 (25 / 1,85)	6,81	1,25	3,30	2,26	18,33	48,50	33,16
2 (35 / 1,85)	5,28	1,57	3,58	0,12	29,82	67,82	2,37
3 (25 / 2,55)	9,55	1,42	4,15	3,99	14,84	43,43	41,73
4 (35 / 2,55)	7,44	1,72	6,03	-0,56	22,23	77,77	0,00
5 (20 / 2,20)	8,42	1,20	3,63	3,59	14,25	43,09	42,65
6 (40 / 2,20)	5,83	1,77	5,58	-1,52	24,11	75,89	0,00
7 (30 / 1,50)	4,72	1,32	2,77	0,64	28,01	58,53	13,46
8 (30 / 2,90)	9,80	1,64	6,78	1,38	16,69	69,25	14,05
9 (30 / 2,20)	7,29	1,46	5,68	0,15	20,02	77,95	2,03
10 (30 / 2,20)	7,30	1,45	5,38	0,47	19,92	73,59	6,49
11 (30 / 2,20)	7,86	1,48	5,99	0,39	18,79	76,25	4,96

Ao se observar os dados de R_P , contidos na Tabela 26, verifica-se que os valores referentes aos ensaios 4 e 6 são negativos. Isto possivelmente se deve a variações na determinação da viscosidade do permeado e da água, tornando a resistência total menor que a soma de R_M e R_F . No entanto, é possível considerar estes dados como sendo próximos a zero, indicando que, nessas condições, praticamente não houve resistência ao fluxo provocada pela polarização da concentração e pela camada polarizada. Ushikubo (2006) observou esse mesmo efeito em um dos experimentos realizados no estudo da microfiltração de polpa diluída de umbu.

Ainda pela Tabela 26, percebe-se que a maior parte da resistência ao fluxo é causada pelo *fouling* (43,09 a 77,95%). A resistência da membrana representou de 14,25 a 29,82% da resistência total e a resistência devida à polarização da concentração e à camada polarizada apresentou uma grande variação com as condições experimentais (0 a 42,65%).

Ushikubo (2006) relatou uma maior resistência devida ao *fouling* durante a microfiltração de polpa diluída de umbu, ao trabalhar com membrana tubular de polipropileno de diâmetro médio de poro de 0,2 μm . A resistência devida à polarização da concentração e à camada polarizada variou de 0 a 51,4%. Esses resultados são semelhantes aos encontrados para a microfiltração da polpa de goiaba. No entanto, a resistência da membrana foi responsável, no máximo, por 6,9% da resistência total. O diâmetro de poro da membrana utilizada neste trabalho também é de 0,2 μm , mas as membranas divergem quanto ao tipo de material, o que também contribui para essas diferenças nos resultados encontrados.

Na clarificação de suco de maçã, Girard e Fukumoto (1999) utilizaram membranas de materiais diferentes e mesmo diâmetro de poro (0,2 μm), encontrando diferenças na resistência da membrana. Para uma membrana de celulose (Millipore), a resistência foi de $3,9 \times 10^7 \text{ m}^2/\text{kg}$ e para uma membrana hidrofílica de fluoreto de polivinilideno (Millipore), a resistência foi de $38,8 \times 10^7 \text{ m}^2/\text{kg}$.

Os efeitos da temperatura e da pressão transmembrana nas resistências ao fluxo de permeado da microfiltração da polpa de goiaba foram avaliados pela Metodologia de Superfície de Resposta, a partir dos dados de resistências da Tabela 26.

4.4.4.3.1 Resistência devida ao *fouling* (RF)

Os resultados da análise estatística aplicada aos dados experimentais da resistência devida ao *fouling* são mostrados na Tabela 27, considerando-se o erro

puro. Os efeitos, em negrito, são significativos no nível de 95% de confiança ($p \leq 0,05$).

Como pode ser observado na Tabela 27, os efeitos significativos a 95% de confiança foram: temperatura (L), temperatura (Q), pressão transmembrana (L) e pressão transmembrana (Q). De acordo com a Figura 22, a pressão transmembrana (L) foi o efeito de maior influência na resistência devida ao *fouling*. O seu efeito positivo indica que quanto maior a pressão transmembrana, maior será a resistência.

Tabela 27 – Efeito estimado, erro puro, coeficiente t e significância estatística de cada fator para a resistência devida ao *fouling*.

Fatores	Efeito estimado	Erro puro	t(2)	Significância estatística (p)
Efeitos principais				
Temperatura (L)	1,23E+09	2,17E+08	5,6541	0,0299
Temperatura (Q)	-1,30E+09	2,59E+08	-5,0120	0,0376
Pressão transmembrana (L)	2,25E+09	2,17E+08	10,3448	0,0092
Pressão transmembrana (Q)	-1,13E+09	2,59E+08	-4,3429	0,0491
Efeito de interação				
Temperatura (L) x				
Pressão transmembrana (L)	0,80E+09	3,07E+08	2,6158	0,1203

L: linear Q: quadrático

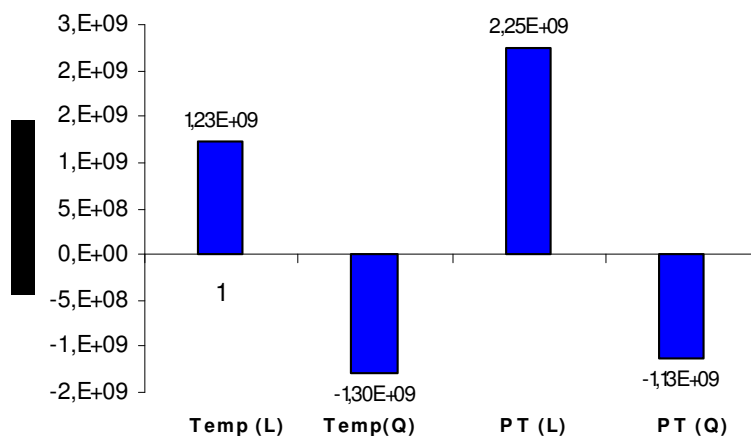


Figura 22 – Efeitos significativos para a resistência devida ao *fouling*.

Após a eliminação do parâmetro não significativo, interação temperatura (L) x pressão transmembrana (L), foi realizada a análise de variância (ANOVA). Verificou-se a significância da regressão e da falta de ajuste no nível de 95% de confiança ($p \leq 0,05$), utilizando-se o teste F, conforme Tabela 28.

Tabela 28 – Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para a resistência devida ao *fouling*.

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	F _{calculado}	F _{tabelado} ($p \leq 0,05$)	R ²
Regressão	1,72E+19	4	4,31E+18	13,27	4,53	0,8933
Resíduo	1,95E+18	6	3,24E+17			
Falta de ajuste	1,76E+18	4	4,40E+17	4,67	19,25	
Erro puro	1,88E+17	2	9,41E+16			
Total	1,83E+19	10				

SQ: soma quadrática GL: grau de liberdade MQ: média quadrática

Como pode ser observado na Tabela 28, o modelo apresentou regressão significativa no nível de 95% de confiança, com R² igual a 0,8933, demonstrando que o modelo explicou 89,33% da variação dos dados experimentais. O valor de F_{calculado} da regressão foi 2,9 vezes maior que o F_{tabelado}, evidenciando uma regressão significativa. Porém, o modelo não pode ser considerado preditivo segundo Box e Wetz (1973). A falta de ajuste não foi significativa, pois F_{calculado} foi menor que o F_{tabelado}, evidenciando que os dados experimentais ajustaram-se ao modelo obtido.

O modelo codificado, proposto para representar a resistência devida ao *fouling*, é o seguinte:

$$Y = 5,69 \times 10^9 + 6,14 \times 10^8 \times T - 6,50 \times 10^8 \times T^2 + 1,12 \times 10^9 \times P - 5,63 \times 10^8 \times P^2$$

onde:

Y = resistência devida ao *fouling* (m²/kg)

T = temperatura (°C)

P = pressão transmembrana (bar)

A Figura 23 mostra a superfície de resposta (a) e a superfície de contorno (b) geradas pelo modelo codificado proposto.

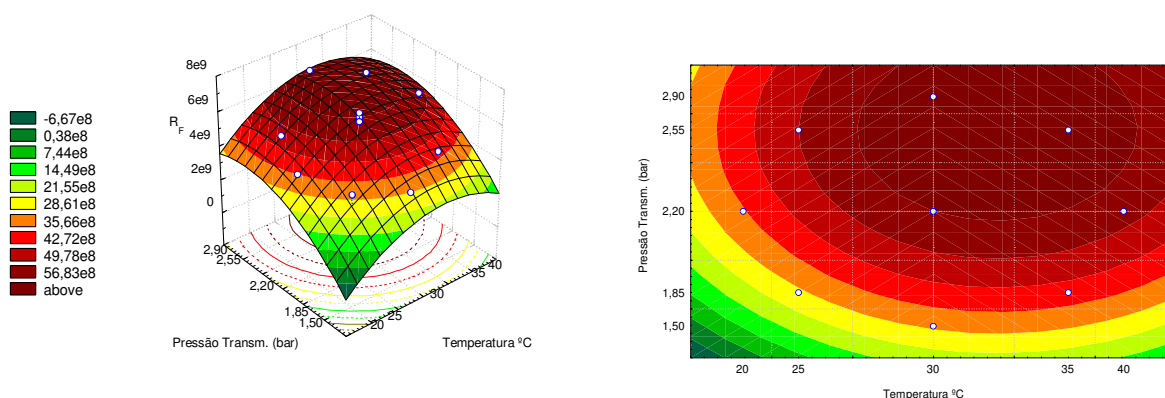


Figura 23 – (a) Superfície de resposta e (b) superfície de contorno para a resistência devida ao *fouling*.

As superfícies de resposta e de contorno confirmam a análise de efeitos com uma região de máximo, permitindo a visualização da variação da resposta para cada parâmetro estudado (temperatura e pressão transmembrana). Verifica-se que a região onde ocorre a máxima resistência devida ao *fouling* corresponde à faixa de temperatura de 28 a 40°C e pressões transmembrana acima de 2,20 bar. Portanto, considerando-se apenas esta resposta, e desejando-se diminuir a resistência causada pelo *fouling*, deveria-se optar por condições de processo em que a pressão fosse inferior a 2,20 bar. Para pressões inferiores a este valor, o aumento de temperatura não causa maior resistência. Estudando os efeitos das condições operacionais na formação do *fouling* e da camada polarizada na microfiltração do suco de tamarindo, Watanabe, Ushikubo e Viotto (2006) relataram o aumento da resistência devida ao *fouling* com a elevação da pressão transmembrana. Miranda (2005) também relatou o acréscimo do efeito *fouling* com o aumento da pressão transmembrana no estudo da ultrafiltração do suco de melancia.

4.4.4.3.2 Resistência devida à polarização da concentração e à camada polarizada (RP)

A Tabela 29 apresenta os resultados da análise estatística aplicada aos dados experimentais da resistência devida à polarização da concentração e à camada polarizada (R_P), considerando-se o erro puro. Os efeitos dos fatores lineares, quadráticos e da interação, em negrito, são significativos no nível de 95% de confiança ($p \leq 0,05$).

Por esta tabela, verifica-se que os efeitos significativos a 95% de confiança foram: temperatura (L), temperatura (Q), pressão transmembrana (L), pressão transmembrana (Q) e a interação temperatura (L) e pressão transmembrana (L). Ainda de acordo com a mesma tabela, a temperatura (L) foi o efeito de maior influência na resistência devida à polarização da concentração e à camada polarizada. O seu efeito negativo indica que quanto maior a temperatura, menor será a resistência.

Tabela 29 – Efeito estimado, erro puro, coeficiente t e significância estatística de cada fator para a resistência devida à polarização da concentração e à camada polarizada (RP).

Fatores	Efeito estimado	Erro puro	t(2)	Significância estatística (p)
Efeitos principais				
Temperatura (L)	-34,8E+08	1,2E+08	(29,0425)	0,0012
Temperatura (Q)	9,2E+08	1,4E+08	6,4326	0,0233
Pressão transmembrana (L)	5,2E+08	1,2E+08	4,3649	0,0487
Pressão transmembrana (Q)	8,9E+08	1,4E+08	6,2173	0,0249
Efeito de interação				
Temperatura (L) x				
Pressão transmembrana (L)	-12,1E+08	1,7E+08	(7,1284)	0,0191

L: linear Q: quadrático

A análise de variância (ANOVA) foi realizada para verificar a significância da regressão e da falta de ajuste no nível de 95% de confiança ($p \leq 0,05$), utilizando-se o teste F, conforme Tabela 30.

Tabela 30 – Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para a resistência devida à polarização da concentração e à camada polarizada (RP).

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	F _{calculado}	F _{tabelado} (p ≤ 0,05)	R ²
Regressão	2,85E+19	5	5,69E+18	62,06	5,05	0,9839
Resíduo	4,59E+17	5	9,17E+16			
Falta de ajuste	4,01E+17	3	1,34E+17	4,67	19,16	
Erro puro	5,73E+16	2	2,87E+16			
Total	2,84E+19	10				

SQ: soma quadrática GL: grau de liberdade MQ: média quadrática

A Tabela 30 mostra que o modelo apresentou regressão significativa no nível de 95% de confiança, com R² igual a 0,9839, demonstrando que o modelo explicou 98,39% da variação dos dados experimentais. O valor de F_{calculado} da regressão foi 12,3 vezes maior que o F_{tabelado}, evidenciando uma regressão significativa. A falta de ajuste não foi significativa, pois F_{calculado} foi menor que o F_{tabelado}, evidenciando que os dados experimentais ajustaram-se ao modelo obtido.

O modelo codificado, proposto para representar a resistência devida à polarização da concentração e à camada polarizada, é o seguinte:

$$Y = -17,4 \times 10^8 \times T + 4,60 \times 10^8 \times T^2 + 2,62 \times 10^8 \times P + 4,45 \times 10^8 \times P^2 - 6,03 \times 10^8 \times T \times P$$

onde:

Y = resistência devida à polarização da concentração e à camada polarizada (m²/kg)

T = temperatura (°C)

P = pressão transmembrana (bar)

A Figura 24 mostra a superfície de resposta (a) e a superfície de contorno (b) geradas pelo modelo codificado proposto.

Pelas superfícies geradas, verifica-se que a resistência devida à polarização da concentração e à camada polarizada é menor para condições de temperatura acima de 34°C e pressão transmembrana acima de 2,0 bar.

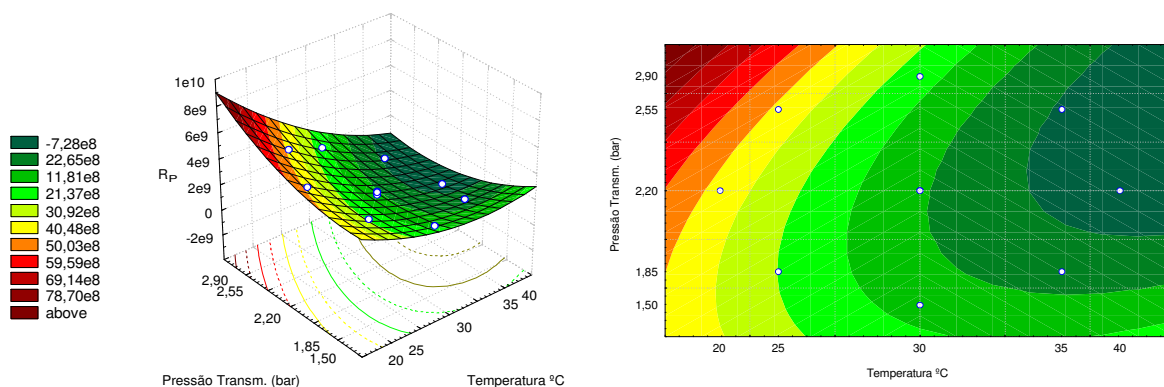


Figura 24 – (a) Superfície de resposta e (b) superfície de contorno para a resistência devida à polarização da concentração e à camada polarizada.

4.4.4.3.3 Resistência total (RT)

Os resultados da análise estatística aplicada aos dados experimentais da resistência total (R_T), considerando-se o erro puro, são apresentados na Tabela 31. Os efeitos dos fatores lineares, em negrito, são significativos no nível de 95% de confiança ($p \leq 0,05$).

Tabela 31 – Efeito estimado, erro puro, coeficiente t e significância estatística de cada fator para a resistência total (R_T).

Fatores	Efeito estimado	Erro puro	t(2)	Significância estatística (p)
Efeitos principais				
Temperatura (L)	-1,83,E+09	2,28,E+08	-8,0439	0,0151
Temperatura (Q)	-3,21,E+08	2,71,E+08	-1,1827	0,3585
Pressão transmembrana (L)	3,02,E+09	2,28,E+08	13,2923	0,0056
Pressão transmembrana (Q)	-1,85,E+08	2,71,E+08	-0,6824	0,5654
Efeito de interação				
Temperatura (L) x Pressão transmembrana (L)	-2,89,E+08	3,21,E+08	-0,8991	0,4635

L: linear Q: quadrático

Pela Tabela 31, verifica-se que os efeitos significativos a 95% de confiança foram: temperatura (L) e pressão transmembrana (L). De acordo com essa tabela, a pressão transmembrana (L) foi o efeito de maior influência na resistência total da membrana. Seu efeito positivo indica que quanto maior a pressão, maior será a resistência.

A análise de variância (ANOVA) foi realizada para verificar a significância da regressão e da falta de ajuste no nível de 95% de confiança ($p \leq 0,05$), utilizando-se o teste F, conforme Tabela 32.

A Tabela 32 mostra que o modelo apresentou regressão significativa no nível de 95% de confiança, com R^2 igual a 0,9573, demonstrando que o modelo explicou 95,73% da variação dos dados experimentais. O valor de $F_{\text{calculado}}$ da regressão foi 20,1 vezes maior que o F_{tabelado} , evidenciando uma regressão significativa. A falta de ajuste não foi significativa, pois $F_{\text{calculado}}$ foi menor que o F_{tabelado} , evidenciando que os dados experimentais ajustaram-se ao modelo obtido.

Tabela 32 – Análise de variância (ANOVA) do modelo ajustado para a resistência total (RT).

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	$F_{\text{calculado}}$	$F_{\text{tabelado}} (p \leq 0,05)$	R^2
Regressão	2,49E+19	2	1,25E+19	89,69	4,46	0,9573
Resíduo	1,11E+18	8	1,39E+17			
Falta de ajuste	9,05E+17	6	1,51E+17	1,46	19,33	
Erro puro	2,06E+17	2	1,03E+17			
Total	2,60E+19	10				

SQ: soma quadrática GL: grau de liberdade MQ: média quadrática

O modelo codificado, proposto para representar a resistência total da membrana, é o seguinte:

$$Y = 7,30 \times 10^9 - 0,92 \times 10^9 \times T + 1,51 \times 10^9 \times P$$

onde:

$$Y = \text{resistência total (m}^2\text{/kg)}$$

T = temperatura ($^{\circ}\text{C}$)

P = pressão transmembrana (bar)

A Figura 25 mostra a superfície de resposta (a) e a superfície de contorno (b) geradas pelo modelo codificado proposto.

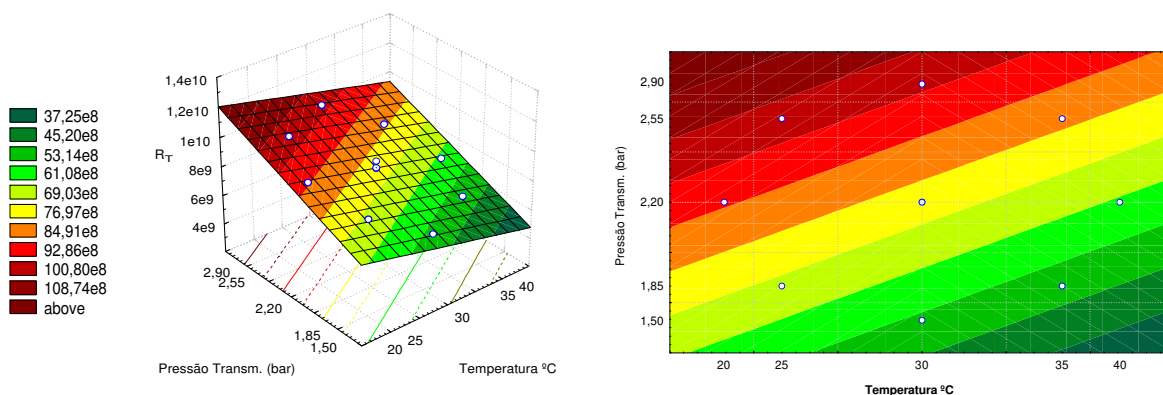


Figura 25 – (a) Superfície de resposta e (b) superfície de contorno para a resistência total.

Pelas superfícies geradas, verifica-se que a resistência total é menor para baixas pressões e temperaturas mais altas. Considerando uma temperatura constante, deve-se trabalhar com pressões reduzidas a fim de obter uma menor resistência total ao fluxo de permeado.

4.4.4.4 Otimização do processo

Para a otimização do processo de microfiltração da polpa de goiaba hidrolisada, foram avaliadas as respostas do planejamento experimental. A região de máxima concentração do licopeno, avaliada pela análise dos efeitos, corresponde à faixa de temperatura de 28 a 35°C e pressões transmembrana acima de 2,20 bar.

Na determinação da melhor condição de temperatura e pressão para o aumento do teor de licopeno no retido, deve-se considerar, também, o melhor fluxo de permeado e as menores resistências ao fluxo. A elevação da temperatura provocou um acréscimo no fluxo de permeado, que não foi influenciado pela

pressão transmembrana. A região onde ocorre a máxima resistência devida ao *fouling* corresponde à faixa de temperatura de 28 a 40°C e pressões transmembrana acima de 2,20 bar. A maior resistência total ocorre a temperaturas baixas e pressões elevadas.

A Tabela 33 apresenta os dados do aumento da concentração de licopeno no retido (%), do fluxo de permeado e da resistência total ao fluxo, para cada um dos ensaios realizados.

Tabela 33 – Dados para a otimização do processo de microfiltração da polpa de goiaba hidrolisada.

Ensaio	Aumento da concentração de licopeno no retido ¹ (%)	J _F (kg/h.m ²)	R _T .10 ⁻⁹ (m ² /kg)
1 (25 / 1,85)	50,11 ^{c, d}	85,73	6,81
2 (35 / 1,85)	51,24 ^{b, c}	104,32	5,28
3 (25 / 2,55)	51,47 ^{b, c}	84,68	9,55
4 (35 / 2,55)	55,12 ^a	103,36	7,44
5 (20 / 2,20)	45,59 ^e	77,18	8,42
6 (40 / 2,20)	51,21 ^{b, c}	118,89	5,83
7 (30 / 1,50)	48,17 ^d	95,79	4,72
8 (30 / 2,90)	55,20 ^a	91,51	9,80
9 (30 / 2,20)	53,41 ^{a, b}	96,60	7,29
10 (30 / 2,20)	52,98 ^{a, b}	94,03	7,30
11 (30 / 2,20)	53,96 ^a	91,61	7,86

¹ Média de três repetições / Médias com expoentes diferentes na mesma coluna indicam diferença estatística ($p \leq 0,05$)

Observa-se por esta tabela, que as melhores condições para o aumento da concentração de licopeno são os ensaios 4, 8, 9, 10 e 11, pois apresentam os maiores valores percentuais. Nessas condições, não há diferença estatística significativa entre os mesmos. Dentre esses, o ensaio 4 é o que apresenta o maior fluxo de permeado e o ensaio 8, o menor valor. Comparando-se, ainda, a resistência total ao fluxo, percebe-se que seus valores são similares entre o ensaio 4 e os ensaios realizados no ponto central do planejamento experimental. Desta forma, entre as condições estudadas, o ensaio 4 seria considerado a melhor

opção. No entanto, deve-se considerar que a temperatura e a pressão utilizadas nesse experimento são maiores que aqueles realizados a 30°C e 2,20 bar. Portanto, percebe-se que a condição central estudada também apresenta um bom desempenho, pois ao se trabalhar com temperaturas e pressões mais baixas, melhora-se a viabilidade econômica do processo, que sempre deve ser levada em conta.

4.4.5 Produtos obtidos após a microfiltração da polpa de goiaba

A matéria-prima usada como alimentação no processo de microfiltração da polpa de goiaba e os produtos obtidos (retido e permeado) ao atingir fator de concentração 1,5 são mostrados na Figura 26. O retido apresentou-se opaco e de cor vermelha mais intensa que o produto inicial. O permeado límpido possui cor amarela.

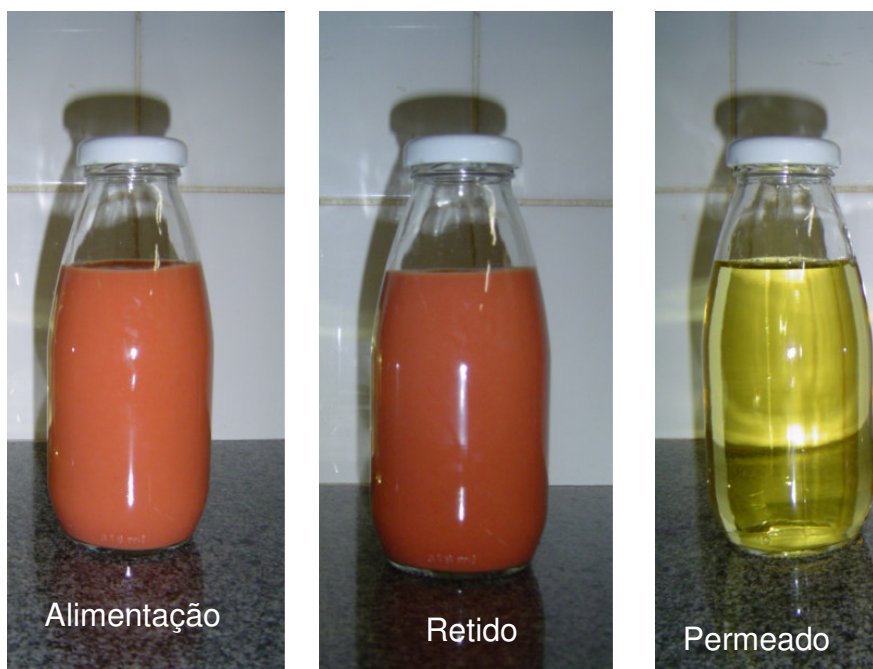


Figura 26 – Matéria-prima (alimentação), retido e permeado.

Os parâmetros de cor das amostras são apresentados na Tabela 34. A mesma tendência de cor foi observada em todos os ensaios. O retido apresentou luminosidade de cerca de 48, numa escala que varia de 0 a 100, variando do preto

ao branco. Houve um pequeno aumento da luminosidade do retido em relação à alimentação. O parâmetro a^* , que, para valores positivos, representa a cor vermelha, foi de cerca de 19,5, sendo, em todos os ensaios, levemente superior ao valor da alimentação. A amostra do ensaio 6, realizado na temperatura de 40°C e pressão transmembrana de 2,20 bar, apresentou maior valor para esse parâmetro. Miranda (2005), estudando a concentração de licopeno por ultrafiltração a partir de suco de melancia, utilizando fator de concentração igual a 2, observou taxas de aumento da cor vermelha superiores ao encontrado nesse trabalho. O parâmetro b^* , que para valores positivos, representa a cor amarela, foi levemente maior no retido, quando comparado ao valor da alimentação.

Tabela 34 – Parâmetros de cor da polpa inicial (alimentação), retido e permeado.

Ensaio T (°C) / P (bar)		L*	a*	b*
Alimentação		47,84	19,01	17,62
1 (25 / 1,85)	retido	48,20	19,73	17,88
	permeado	88,89	-5,03	21,61
2 (35 / 1,85)	retido	48,38	19,78	18,44
	permeado	88,61	-5,19	23,49
3 (25 / 2,55)	retido	48,15	19,44	18,07
	permeado	89,29	-4,95	19,72
4 (35 / 2,55)	retido	48,17	19,65	17,95
	permeado	88,77	-5,18	22,67
5 (20 / 2,20)	retido	48,48	19,74	18,46
	permeado	89,29	-4,96	19,59
6 (40 / 2,20)	retido	47,94	20,14	17,93
	permeado	88,69	-5,20	23,45
7 (30 / 1,50)	retido	48,03	19,03	17,72
	permeado	88,43	-5,13	23,88
8 (30 / 2,90)	retido	48,13	19,85	17,94
	permeado	89,03	-5,08	21,39
9 (30 / 2,20)	retido	48,36	19,56	18,07
	permeado	89,05	-5,13	21,72
10 (30 / 2,20)	retido	47,99	19,78	17,81
	permeado	89,05	-4,93	20,66
11 (30 / 2,20)	retido	48,20	19,49	18,00
	permeado	89,00	-5,10	21,46

O permeado possui uma luminosidade intensa, com L^* em torno de 89 e cor amarela, registrada pelos valores positivos do parâmetro b^* . Além do aumento da luminosidade e da cor amarela, foi observada a eliminação da cor vermelha no

permeado. Os valores negativos indicam a presença da cor verde em todas as amostras do permeado.

Matta (1999) e Rodrigues (2002) também observaram um aumento da luminosidade do permeado, durante a ultrafiltração e microfiltração de suco de acerola e de camu-camu, respectivamente.

A Tabela 35 apresenta o teor de carotenóides totais da matéria-prima (alimentação), retido e permeado.

Tabela 35: Teor de carotenóides totais da alimentação, retido e permeado.

Ensaio	Carotenóides totais ($\mu\text{g/g}$ expressos em licopeno)		
	Alimentação	Retido	Permeado
1	78,40 \pm 0,08	117,69 \pm 0,75	0,00
2	78,42 \pm 0,09	118,60 \pm 0,72	0,00
3	78,42 \pm 0,06	118,79 \pm 0,81	0,00
4	78,47 \pm 0,08	121,73 \pm 0,75	0,00
5	78,34 \pm 0,08	114,05 \pm 0,83	0,00
6	78,42 \pm 0,07	118,58 \pm 0,65	0,00
7	78,38 \pm 0,10	116,13 \pm 0,84	0,00
8	78,47 \pm 0,03	121,79 \pm 0,32	0,00
9	78,45 \pm 0,04	120,35 \pm 0,76	0,00
10	78,44 \pm 0,06	120,00 \pm 0,89	0,00
11	78,46 \pm 0,04	120,79 \pm 0,42	0,00

Como a amostra inicial foi preparada para todo o lote a ser usado no processo de microfiltração, a mesma apresentou homogeneidade nas características físico-químicas, não sendo, portanto, realizadas novas determinações em cada amostra usada nos ensaios. No entanto, para o teor de carotenóides, foram feitas todas as determinações da amostra inicial, evitando-se possíveis variações, que poderiam influenciar na análise do aumento da concentração de licopeno no retido.

O teor inicial de carotenóides totais, expresso em licopeno, não apresentou variação significativa entre as amostras iniciais, enquanto que no permeado não foi detectada a sua presença. Esse resultado indica um coeficiente de retenção de 100%, uma vez que todo o teor de carotenóides foi retido pela membrana. Entre as amostras de retido, não foram observadas grandes diferenças no teor de licopeno, excetuando-se a amostra do ensaio 5, que foi o menor valor determinado (114,05 µg licopeno/g). Essa condição pode ter sido determinada pelas características do processo, uma vez que o ensaio 5 foi realizado com temperatura de 20°C, levando a um maior tempo de processo, que poderia ter contribuído para a degradação do licopeno.

As características de sólidos solúveis (°Brix), sólidos totais, pH, acidez total titulável, viscosidade e teor de polpa das amostras de polpa da alimentação, retido e permeado são apresentadas na Tabela 36.

Observando-se os dados desta tabela, percebe-se que, em todos os ensaios, houve diferença significativa ($p \leq 0,05$) entre a alimentação, o retido e o permeado. O teor de sólidos solúveis, inicialmente 9,50 °Brix, aumentou no retido entre 6,3 e 12,3%, com valores correspondendo a 10,10 e 10,67 °Brix. Conseqüentemente, esse teor foi reduzido no permeado, variando de 8,40 a 8,97 °Brix. O principal componente solúvel retido pela membrana é, provavelmente, a pectina. Na preparação da polpa de goiaba para o processo de microfiltração, houve quebra da pectina, reduzindo a viscosidade do produto. No entanto, o tempo e concentração de enzimas utilizados na hidrólise não foram suficientes para a quebra total de sua molécula, que ficou retida no processo de microfiltração.

Matta (1999), ao trabalhar com suco de acerola, obteve uma redução no teor de sólidos solúveis do permeado de 13,4%. Não houve variação entre os experimentos, que foram diferentes com relação ao tratamento enzimático e pressão transmembrana. Carneiro et al. (2002) e Ushikubo (2006) também relataram uma redução no teor de sólidos solúveis no permeado de suco de abacaxi e suco diluído de umbu, respectivamente.

Tabela 36: Características de sólidos solúveis ($^{\circ}$ Brix), sólidos totais, pH, acidez total titulável, viscosidade e teor de polpa*.

Ensaio		$^{\circ}$ Brix	ST(%)	pH	ATT ¹	Visc. (mPa.s)	TP (%)
	A	9,50 ^b ± 0,01	13,33 ^b ± 0,08	4,13 ^a ± 0,01	0,41 ^b ± 0,01	3,65 ^b ± 0,01	48,10 ^b ± 0,15
1	R	10,43 ^a ± 0,12	15,82 ^a ± 0,08	3,40 ^b ± 0,09	0,44 ^a ± 0,00	6,22 ^a ± 0,11	65,79 ^a ± 2,62
	(25/1,85) P	8,63 ^c ± 0,06	8,33 ^c ± 0,03	4,05 ^a ± 0,03	0,37 ^c ± 0,00	1,45 ^c ± 0,14	0,00 ^c ± 0,00
2	R	10,67 ^a ± 0,15	15,94 ^a ± 0,11	3,42 ^b ± 0,05	0,45 ^a ± 0,00	6,20 ^a ± 0,07	65,38 ^a ± 0,68
	(35/1,85) P	8,97 ^c ± 0,15	8,11 ^c ± 0,02	4,08 ^a ± 0,01	0,37 ^c ± 0,01	1,42 ^c ± 0,04	0,00 ^c ± 0,00
3	R	10,27 ^a ± 0,12	15,71 ^a ± 0,06	3,38 ^c ± 0,06	0,45 ^a ± 0,00	6,30 ^a ± 0,00	59,16 ^a ± 1,05
	(25/2,55) P	8,40 ^c ± 0,00	8,57 ^c ± 0,02	4,04 ^b ± 0,01	0,37 ^c ± 0,01	1,40 ^c ± 0,14	0,00 ^c ± 0,00
4	R	10,20 ^a ± 0,10	16,24 ^a ± 0,09	3,35 ^b ± 0,10	0,46 ^a ± 0,01	6,40 ^a ± 0,00	60,49 ^a ± 1,80
	(35/2,55) P	8,60 ^c ± 0,10	7,52 ^c ± 0,04	4,06 ^a ± 0,00	0,37 ^c ± 0,00	1,45 ^c ± 0,00	0,00 ^c ± 0,00
5	R	10,50 ^a ± 0,10	15,64 ^a ± 0,09	3,36 ^c ± 0,06	0,45 ^a ± 0,00	6,30 ^a ± 0,00	59,07 ^a ± 1,04
	(20/2,20) P	8,70 ^c ± 0,00	8,70 ^c ± 0,02	4,04 ^b ± 0,01	0,38 ^c ± 0,00	1,50 ^c ± 0,14	0,00 ^c ± 0,00
6	R	10,17 ^a ± 0,06	16,08 ^a ± 0,03	3,38 ^b ± 0,06	0,45 ^a ± 0,00	5,97 ^a ± 0,04	67,32 ^a ± 0,23
	(40/2,20) P	8,53 ^c ± 0,06	7,83 ^c ± 0,02	4,05 ^a ± 0,01	0,41 ^b ± 0,02	1,40 ^c ± 0,00	0,00 ^c ± 0,00
7	R	10,10 ^a ± 0,10	15,57 ^a ± 0,01	3,34 ^b ± 0,03	0,44 ^a ± 0,00	5,77 ^a ± 0,04	59,07 ^a ± 4,51
	(30/1,50) P	8,60 ^c ± 0,00	8,84 ^c ± 0,01	4,10 ^a ± 0,02	0,40 ^b ± 0,01	1,60 ^c ± 0,07	0,00 ^c ± 0,00
8	R	10,60 ^a ± 0,00	16,19 ^a ± 0,05	3,36 ^b ± 0,11	0,46 ^a ± 0,01	6,37 ^a ± 0,04	63,24 ^a ± 0,87
	(30/2,90) P	8,63 ^c ± 0,06	7,60 ^c ± 0,05	4,06 ^a ± 0,01	0,38 ^c ± 0,01	1,42 ^c ± 0,11	0,00 ^c ± 0,00
9	R	10,17 ^a ± 0,12	15,76 ^a ± 0,18	3,38 ^b ± 0,04	0,45 ^a ± 0,00	6,10 ^a ± 0,07	61,50 ^a ± 0,94
	(30/2,20) P	8,47 ^c ± 0,12	8,46 ^c ± 0,02	4,09 ^a ± 0,07	0,38 ^c ± 0,01	1,40 ^c ± 0,07	0,00 ^c ± 0,00
10	R	10,23 ^a ± 0,12	15,87 ^a ± 0,05	3,37 ^b ± 0,04	0,45 ^a ± 0,00	6,05 ^a ± 0,00	61,03 ^a ± 0,19
	(30/2,20) P	8,40 ^c ± 0,01	8,26 ^c ± 0,01	4,08 ^a ± 0,03	0,35 ^c ± 0,00	1,40 ^c ± 0,01	0,00 ^c ± 0,00
11	R	10,23 ^a ± 0,12	15,75 ^a ± 0,08	3,38 ^b ± 0,09	0,45 ^a ± 0,00	6,02 ^a ± 0,04	59,98 ^a ± 0,75
	(30/2,20) P	8,43 ^c ± 0,06	8,48 ^c ± 0,02	4,08 ^a ± 0,04	0,39 ^b ± 0,02	1,40 ^c ± 0,02	0,00 ^c ± 0,00

A = Alimentação R = Retido P = Permeado

* Média de três repetições ± desvio padrão (base úmida) / Médias com expoentes diferentes para os valores de Alimentação (A), Retido (R) e Permeado (P) indicam diferença estatística ($p \leq 0,05$)¹ Acidez total titulável (g/100g expressa em ácido cítrico)

Houve diferença significativa na concentração de sólidos totais entre as amostras de alimentação, retido e permeado. Com o processo de microfiltração, ocorreu uma separação parcial dos sólidos totais, que foram retidos pela

membrana. A redução de sólidos totais no permeado em relação ao suco original também foi encontrada por Matta (1999). Barros (2002) obteve redução de sólidos totais no permeado tanto no suco de abacaxi quanto no de acerola.

O pH do retido reduziu em relação ao da alimentação, sendo observadas diferenças significativas ($p \leq 0,05$) em todos os ensaios realizados. Entre os experimentos, não houve muita variação desse valor, que ficou entre 3,34 e 3,42. Em relação ao permeado, com exceção dos ensaios 3 e 5, não foi verificada diferença significativa ($p \leq 0,05$) quanto à amostra inicial.

As amostras de alimentação, retido e permeado diferiram significativamente ($p \leq 0,05$) quanto à acidez, cujo valor inicial era de 0,41 g/100g de ácido cítrico. Seu valor aumentou no retido e reduziu no permeado, oscilando de 0,44 a 0,46 e de 0,35 a 0,41 g/100g de ácido cítrico, respectivamente.

Matta (1999) não observou variação do pH entre o produto inicial e o clarificado por microfiltração e ultrafiltração de suco de acerola. Na microfiltração, houve uma redução na acidez do permeado, enquanto na ultrafiltração não foi verificada alteração desse valor.

Em todas as condições estudadas da microfiltração, tanto para a viscosidade quanto para o teor de polpa, foram observadas diferenças significativas ($p \leq 0,05$) entre as amostras de alimentação, retido e permeado. Como previsto, a viscosidade e o teor de polpa aumentaram no retido. O teor de polpa aumentou na faixa de 23 a 37%. O permeado obtido possui teor de polpa nulo e baixa viscosidade. Para o suco de umbu diluído, Ushikubo (2006) também reporta um teor de polpa nulo no permeado.

Após a determinação da melhor temperatura e pressão transmembrana para a concentração do licopeno da polpa de goiaba, utilizando o processo de microfiltração, outras determinações analíticas foram realizadas para o ensaio realizado na temperatura de 30°C e 2,20 bar de pressão transmembrana. Além das características físico-químicas já realizadas, os teores de açúcares totais,

açúcares redutores, cinzas, lipídios, proteína, fibra e vitamina C foram verificados. A Tabela 37 apresenta os resultados dessas determinações.

Tabela 37 – Características físico-químicas da polpa de goiaba microfiltrada à temperatura de 30°C e 2,20 bar de pressão transmembrana*.

Determinações	Polpa Ricaeli ¹	Retido	Permeado
Açúcares totais (%)	7,67 ^b ± 0,10	8,25 ^a ± 0,11	6,48 ^c ± 0,09
Açúcares redutores (%)	5,36 ^b ± 0,03	5,60 ^a ± 0,03	4,92 ^c ± 0,04
Cinzas (%)	0,54 ^b ± 0,03	0,59 ^a ± 0,01	0,42 ^c ± 0,01
Lipídios (%)	0,36 ^b ± 0,00	0,46 ^a ± 0,01	0,16 ^c ± 0,02
Proteína (%)	0,44 ^b ± 0,00	0,67 ^a ± 0,02	0,04 ^c ± 0,01
Fibra (%)	3,93 ^b ± 0,18	5,90 ^a ± 0,15	0,00 ^c ± 0,00
Carotenóides totais (µg/g expressos em licopeno)	78,45 ^b ± 0,04	120,35 ^a ± 0,76	0,00 ^c ± 0,00
Ácido ascórbico (mg/100g)	106,37 ^b ± 0,09	104,86 ^a ± 0,15	99,21 ^c ± 0,19

* Médias com expoentes diferentes em uma mesma linha indicam diferença estatística (p≤0,05)

¹ Polpa hidrolisada

Verifica-se por esta tabela, que houve diferença significativa (p ≤0,05) entre as amostras de alimentação, retido e permeado em todas as características analisadas. A fração retida durante a microfiltração possui maiores teores dos componentes analisados. Essa característica indica que a retenção do licopeno, que possui uma baixa massa molecular, é favorecida pela ligação com outras moléculas maiores presentes nas frutas, como proteína, pectina e lipídio. As redes formadas ficam no retido, o que torna o processo de filtração por membranas interessante para a concentração de licopeno de frutas (YU; CHIANG; HWANG, 1986; GIRARD; FUKUMOTO, 2000).

5 CONCLUSÕES

O comportamento reológico da polpa de goiaba, na faixa de temperatura estudada (15 a 60°C), pode ser representado pela equação de Mizrahi-Berk. O modelo de Herschel-Bulkley também apresentou um bom ajuste aos dados experimentais.

A polpa de goiaba apresentou comportamento pseudoplástico, caracterizado pelos índices de comportamento de fluido (n) abaixo da unidade e pela diminuição da viscosidade aparente com o aumento da taxa de deformação. Os valores de (n) variaram de 0,197 a 0,490 para as temperaturas de 15 a 60°C, respectivamente.

A temperatura afetou os parâmetros reológicos da polpa de goiaba. Sua viscosidade diminuiu com a elevação da temperatura e, para a faixa de temperatura entre 25 e 55°C, o índice de consistência (K) também diminuiu, enquanto um efeito contrário foi observado para o índice de comportamento (n).

O tratamento enzimático não alterou significativamente a composição química da polpa de goiaba, especialmente o teor de licopeno, que variou de 74,01 a 80,37 $\mu\text{g/g}$. No entanto, a redução da viscosidade e do teor de polpa foi alta, variando de 87,4 a 90,3% e de 41,5 a 51,3%, respectivamente. A utilização de 5 mg/100g da enzima Pectinex[®] 100L por 30 minutos foi considerada adequada para o pré-tratamento da polpa de goiaba, visando sua utilização no processo de microfiltração.

No processo de microfiltração da polpa de goiaba hidrolisada, o coeficiente de retenção do licopeno foi de 100%. O menor aumento da concentração de licopeno no retido foi verificado para o processo realizado na temperatura de 20°C e pressão transmembrana de 2,20 bar. A baixa temperatura utilizada levou a um maior tempo de exposição do produto ao oxigênio e à luz, que poderiam causar a degradação do licopeno.

A concentração do licopeno aumentou de forma linear com o acréscimo da temperatura e da pressão transmembrana, variando de 45,6 a 55,2%. A análise

dos efeitos indicou uma região de máxima concentração, que corresponde à faixa de temperatura de 28 a 35°C e pressões transmembrana acima de 2,20 bar.

A temperatura apresentou um efeito significativo no fluxo de permeado, que variou de 77,2 a 118,9 kg/h.m², respectivamente para 20 e 40°C. A pressão transmembrana, nas condições estudadas, não influenciou o fluxo.

A maior parte da resistência ao fluxo é causada pelo *fouling* (43,09 a 77,95%). A resistência da membrana representou de 14,25 a 29,82% da resistência total e a resistência devida à polarização da concentração e à camada polarizada apresentou uma grande variação com as condições experimentais (0 a 42,65%).

O efeito linear da pressão transmembrana foi o de maior influência na resistência devida ao *fouling*. Quanto maior a pressão, maior será a resistência. A região onde ocorre a máxima resistência devida ao *fouling* corresponde à faixa de temperatura de 28 a 40°C e pressões transmembrana acima de 2,20 bar.

A maior resistência total ao fluxo de permeado ocorre a temperaturas baixas e pressões elevadas.

As curvas de fluxo acumulado de permeado se ajustaram bem ao modelo proposto pela teoria de renovação de superfície, explicando de 92 a 99% a variação dos dados experimentais. Os valores da constante de declínio de fluxo foram baixos, indicando que o efeito da polarização da concentração é baixo para as condições estudadas.

Considerando-se as melhores condições para o aumento da concentração de licopeno, para o melhor fluxo de permeado e para as menores resistências ao fluxo, observou-se que o processo de microfiltração da polpa de goiaba hidrolisada pode ser realizado na temperatura de 30°C e 2,20 bar de pressão transmembrana.

6 SUGESTÕES

O estudo da microfiltração da polpa de goiaba hidrolisada permite ainda a realização de outros estudos tais como:

- O estudo da viabilidade econômica, avaliando-se o gasto energético no processamento, em virtude da temperatura indicada para o processo de microfiltração da polpa de goiaba hidrolisada estar próxima à temperatura ambiente.
- Aplicação do permeado e do concentrado de licopeno na formulação de produtos.
- Estudo da microfiltração da polpa de goiaba hidrolisada utilizando-se diferentes tipos de membrana e diâmetros de poro.
- Estudo dos compostos voláteis das frações obtidas no processo de microfiltração.
- Estudo da limpeza da membrana, visando à diminuição no tempo requerido para a mesma.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADORNO, R. A. C. **Reologia de sucos de frutas tropicais**: manga, maracujá, mamão e goiaba. 178f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis**. 16. ed. Washington D.C.: AOAC, 1997. 2v.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis**. 14. ed. Arlingyon: Sidney Willians, 1984. 1141p.

ALVAREZ, S. et al. A new integrated membrane process for producing clarified apple juice and apple juice aroma concentrate. **Journal of food engineering**, v. 46, n.2, p.109-125, nov. 2000.

ALVAREZ, S. et al. Influence of depectinization on apple juice ultrafiltration. **Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects**, n.138, p.377-382, 1998.

ALVAREZ, S. et al. Concentration of apple juice by reverse osmosis at laboratory and pilot-plant scales. **Industrial and engineering chemistry research**, v. 41, n. 24, p. 6156-6164, 2002.

ARANHA, F.Q. **Investigação do tempo de suplementação com vitamina C, do suco de acerola e do fármaco, necessário para normalizar os níveis séricos de ácido ascórbico em idosos institucionalizados de João Pessoa-PB**. 92 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Alimentos) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 1997.

ARGANDOÑA, E.J.S. **Desidratação de goiaba por imersão e secagem**. 123 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

BALISCHI, L. **Tratamento enzimático da polpa integral de acerola empregando as enzimas PECTINEX ULTRA SP-L e CITROZYM ULTRA L**. 88f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2002.

BARROS, S.T.D. **Clarificação dos sucos de acerola e abacaxi por ultrafiltração: modelagem e simulação do fluxo de permeado e determinação dos mecanismos de *fouling***. 239f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

BARROS NETO, B; SCARMINIO, I.S; BRUNS, R.E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas: Unicamp, 2001. 401 p.

BARROS, S.T.D; MENDES, E.S; PERES, L. Influência da despectinização sobre a ultrafiltração dos sucos de acerola e abacaxi. **Ciência e tecnologia de alimentos**, v. 24, n.2, p.194 – 201, 2004.

BENASSI, M.T. **Análise dos estudos de diferentes parâmetros na estabilidade de vitamina C em vegetais processados**. 159 f. Dissertação (Mestre em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1990.

BLIGH, E.G; DYER, W.J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian journal of biochemistry and physiology**, v.46, n. 1, p. 31-37, 1959.

BLUMENKRANTZ, N; ASBOE-HANSEN, G. **New method for computative determination of uronic acid**. [s.i.], 1973. cap. 54, p. 484-489.

BOBBIO, P. A; BOBBIO, F.O. **Química do processamento de alimentos**. 3. ed. São Paulo: Varela, 2001. 143p.

BOTTINO, A. et al. Integrated membrane processes for the concentration of tomato juice. **Desalination**, v. 148, p. 73-77, 2002.

BOX, G. E. P; WETZ J. Criteria for judging adequacy of estimation by an approximate response function. **University of Wisconsin technical report**, n. 9, 1973.

BRANCO, I. G. **Suco de laranja concentrado**: comportamento reológico a baixas temperaturas. 91f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1995.

BRAMLEY, P.M. Is lycopene beneficial to human health? **Phytochemistry**, v.54, p.233-236, 2000.

BRASIL, I. M; MAIA, G. A; FIGUEIREDO, R. W. Physical-chemical changes during extraction and clarification of guava juice. **Food chemistry**, v. 54, n.4, p. 383-386, 1995.

BREKKE, J.E.; MYERS, A.L.; AQUINO, C.R.N. Viscometric behavior of guava purees and concentrates. **Journal of food science**, v. 43, p. 272-273, 1978.

BRUYAS, O. **Étude de la clarification de pulpe d'umbu (*Spondias tuberosa*) par microfiltration tangentielle couplé a une hydrolyse enzymatique**. 74f. Dissertação (Mestrado) - École Nationale Supérieure des Industries Agricoles et Alimentaires, Département Industries Agroalimentaires Régions Chaudes, Montpellier, 2004.

CAMPOS, D. C. P. et al. Clarificación de jugo de anacardo (*Anacardium occidentale* L.) utilizando tratamiento enzimático y microfiltración. **Alimentaria**, v. 334, p. 121-124, 2002.

- CARNEIRO, L. et al. Cold sterilization and clarification of pineapple juice by tangential microfiltration. **Desalination**, v. 148, p. 93-98, 2002.
- CARVALHO, H. A. **Utilização de atmosfera modificada na conservação pós-colheita da goiaba “kumagai”**. 115 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 1999.
- CASSANO, A. et al. Clarification and concentration of citrus juices by integrated membrane processes, **Journal of food engineering**, v. 57, p.153-163, 2003.
- CAVALCANTE, M. L. **Composição de carotenóides e valor de vitamina A em pitanga (*Eugenia uniflora*) e acerola (*Malpighia glaba* L.)**. 85f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1991.
- CHAMCHONG, M; NOOMHORM, A. Effect of pH and enzymatic treatment on microfiltration and ultrafiltration of tangerine juice. **Journal of food process engineering**, v. 14, p. 21-34, 1991.
- CHAN, W.Y; CHIANG, B.H. Production of clear guava nectar. **International journal of food science and technology**, v. 27, n.4, p.435-441, 1992.
- CHERYAN, M. **Ultrafiltration and microfiltration handbook**. Lancaster: Technomic, 1998. 527 p.
- CHOPDA, C.A; BARRETT, D.M. Optimization of guava juice and powder production. **Journal of food processing and preservation**, v.25, n.6, p. 411-430, dez. 2001.
- CIANCI, Fernando C. et al. Clarificação e concentração de suco de caju por processos com membranas. **Ciência e tecnologia de alimentos**, v. 25, n.3, p. 579-583, jul.-set. 2005. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0101-20612005000300030&script=sci_arttext&lng=en>. Acesso em: 2007.
- CLINTON, S.K. Lycopene: chemistry, biology, and implications for human health and disease. **Nutrition reviews**, v. 56, n.2, p. 35-51, 1998.
- CONSTENLA, D. T; LOZANO, J. E. Hollow fibre ultrafiltration of apple juice: macroscopic approach. **Lebensmittel wissenschaft und technologie**, v. 30, p. 373-378, 1997.
- CONSTENLA, D. T; LOZANO, J. Predicting stationary permeate flux in the ultrafiltration of apple juice. **Lebensmittel wissenschaft und technologie**, v. 38, p.683-689, 1996.
- CORRÊA, M.C.M. et al. Aspectos morfofisiológicos da goiabeira cultivar Paluma. **Acta scientiarum: agronomy**, v. 26, n.1, p. 67-71, 2004.

DiMASCIO, P; KAISER, S; SIES, H. Lycopene as the most efficient biological carotenoid singlet oxygen quencher. **Archives of biochemistry biophysics**, v. 274, p. 232-238, 1989.

DiMASCIO, P; MURPHY, M.C; SIES, H. Antioxidant defense systems, the role of carotenoid, tocopherol and thiols. **The american journal of clinical Nutrition**, v.53, p. 194-200, 1991.

DZIEZAK, J. D. Membrane separation technology offers processors unlimited potential. **Food technology**, v. 44, n. 9, p. 108-113, 1990.

FOOD AND AGRICULTURAL ORGANIZATION. Disponível em: <<http://faostat.fao.org/site/340/DesktopDefault.aspx?PageID=340>>. Acesso em: 25 set. 2006.

FERREIRA, J.E.M. **Cinética e fatores que influenciam na degradação de carotenóides em sistemas modelos e alimentos**. 85f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

FERREIRA, G. M. et al. Efeito da temperatura no comportamento reológico das polpas de caju e goiaba. **Revista de ciências exatas e naturais**, v.4, n.2, p. 176-184, 2002.

FOUST, A.S. et al. **Princípios das operações unitárias**. 2.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982. 670p.

FUKUMOTO, L. R; DELAQUIS, P; GIRARD, B. Microfiltration and ultrafiltration ceramic membranes for apple juice clarification. **Journal of food science**, v. 63, n. 5, p. 845-850, 1998.

GARDNER, P.T. et al. The relative contributions of vitamin C, carotenoids and phenolics to the antioxidant potential of fruit juices. **Food chemistry**, v.68, p. 471-474, 2000.

GIOVANNUCCI, E. Tomatoes, tomato-based products, lycopene, and cancer: review of the epidemiologic literature. **Journal of the National Cancer Institute**, v.91, n.4, p. 317-331, 1999.

GIRARD, B; FUKUMOTO, L. R. Apple juice clarification using microfiltration and ultrafiltration polymeric membranes. **Lebensmittel wissenschaft und technologie**, v.32, p. 290-298, 1999.

GIRARD, B; FUKUMOTO, L. R. Membrane processing of fruit juices and beverages: a review. **Food science and nutrition**, v. 40, n. 2, p. 91-157, 2000.

GOLDBERG, I. **Functional foods**: designer foods, pharmafoods, nutraceuticals. Boca Raton: Chapman & Hall, 1994.

- GOMES et al. Evaluation of the acerola Juice concentrated by reverse osmosis. **Brazilian archives of biology and technology**, v. 48, p. 175-183, jun. 2005.
- GONZAGA NETO, L. **Cultura da goiabeira**. Petrolina: EMBRAPA/CPATSA, 1990. 26p. (Circular Técnica, n.23).
- GONZAGA NETO, L et al. Seleção de cultivares de goiabeira (*Psidium guajava* L.) para consumo natural na região do Vale do Rio Moxotó em Ibimirim, Pernambuco. **Revista brasileira de fruticultura**, v.9, n.2, p. 63-66, 1987.
- GONZAGA NETO, L. et al. Comportamento produtivo de goiabeira no Vale do Rio Moxotó, Ibimirim - PE: seleções para consumo ao natural do fruto, onze anos de produção. **Revista brasileira de fruticultura**, v.13, n.1, p.17-24, 1991.
- GONZAGA NETO, L; SOARES, J.M. **Goiaba para exportação**: aspectos técnicos da produção. Brasília: EMBRAPA-SPI, 1994. 49p. (Série Publicações Técnicas FRUPEX, n.5).
- GONZAGA NETO, L. et al. Seleção de cultivares de goiabeira (*Psidium guajava* L.) para fins industriais na região do Vale do Rio Moxotó. **Revista brasileira de fruticultura**, v.8, n.1, p.55-61, 1986.
- GROSS, J. **Pigments in vegetables**: chlorophylls and carotenoids. Boca Raton: Chapman & Hall, 1991.
- HAMINIUK, C.W.I. **Comportamento reológico e fracionamento péctico das polpas integrais de araçá (*Psidium cattleianum* sabine) e amora-preta (*Rubus spp*)**. 85f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.
- HART M.R. et al. Effect of enzymes on microfiltration of abricot puree. **Journal of process engineering**, n.17, p. 19-32, 1994.
- HARNANAN, S. W; TEJINDER, S; BAINS, G. S. Effect of processing, preservation and storage on rheology of guava pulp. **Ludhiana**, p. 271 – 284, 2001.
- HASLER, C.M. Functional foods: their role in disease prevention and health promotion. **Food technology**, v.52, n.11, p.63-70, 1998.
- HERNANDEZ et al. Viscosity changes in orange juice after ultrafiltration and evaporation. **Journal for food engineering**, v. 25, p. 387-396, 1995.
- HOLDSWORTH, S.D. Applicability of rheological models to the interpretation of flow and processing behavior of fluid food products. **Journal of texture studies**, v. 2, n. 4, p. 393-418, 1971.
- HOLDSWORTH, S.D. Rheological models used for the prediction of the flow properties of food products: a literature review. **Transactions of the institution of chemical engineers. Part C**, v. 71, p. 139-179, 1993.

HURST, W.J. **Methods of analysis for functional foods and nutraceuticals**. EUA: CRC, 2002. (Functional foods & nutraceuticals series)

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Disponível em: <<http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/>>. Acesso em: 25 set. 2006.

IMUNGI, J.K; SCHEFFELDT, P; SAINT-HILAIRE, P. Physico-chemical changes during extration of clear guava juice. **Lebensmittel wissenschaft und technologie**, v.13, p. 248-251, 1980.

JIAO, B; CASSANO, A; DRIOLI, E. Recent advances on membrane processes for the concentration of fruit juices: a review. **Journal of food engineering**, v. 63, p. 303-324, 2004.

JIRARATANANON, R; CHANACHAI, A. A study of fouling in the ultrafiltration of passion fruit juice. **Journal of membrane science**, v. 111, p. 39-48, 1996.

JIRARATANANON, R; UTTAPAP, D; TANGAMORNSUKSUN, C. Self-forming dynamic membrane for ultrafiltration of pineapple juice. **Journal of membrane science**, v. 129, p. 135-143, 1997.

KANASHIRO, M. **Ciência e indústria de olho na funcionalidade dos alimentos**. Disponível em: <<http://www.comciencia.br/reportagens/>>. Acesso em: 29 set. 2006.

KANE, L. et al. Lemon juice aroma concentration by reverse osmosis. **Journal of food science**, v.60, n.1, p.190, 1995.

KAVATI, R. Cultivares. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO SOBRE A CULTURA DA GOIABEIRA, 1., 1997, Jaboticabal. **Anais...** Jaboticabal: FUNEP-GOIABRAS, 1997. p.1-16.

KIMURA, M; RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. A scheme for obtaining standards and HPLC quantification of leafy vegetable carotenoids. **Food chemistry**, v.78, n.3, p. 389-398, 2002.

KIRK, D.E., MONTGOMERY, M.W., KORTEKAAS, M.G. Clarification of pear juice by hollow fiber ultrafiltration. **Journal of food science**, v.48, p.1663-1666, 1983.

KOSEOGLU, S.S., LAWHON, J.T. LUSAS, E.W. Vegetable juices produced with membrane technology. **Food technology**, v.45, p.124-127, 1991.

LIMA, M.A. et al. Caracterização físico-química dos frutos de 19 genótipos de goiabeira obtidos na FCAVUNESP. **Revista brasileira de fruticultura**, v.21, n.3, p.252-257, 1999.

LUGASI, A et al. Lycopene content of foods and lycopene intake in two groups of the Hungarian population. **Nutrition research**, v.23, p. 1035-1044, 2003.

MAHLER, J. L. Enzyme characteristics and why they are used in juice production. **Fruit processing**, v. 7, n. 10, out. 1997.

MANICA, I. et al. Comportamento entre variedades de goiaba (*Psidium guajava* L.) na Jaíba (Janaúba), Minas Gerais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE FRUTICULTURA, 6., Recife, 1981. **Anais...** Recife: Sociedade Brasileira de Fruticultura, v.3, p.781-791, 1983.

MANICA, I. et al. Competição entre quatro cultivares e duas seleções de goiabeira. **Pesquisa agropecuária brasileira**, v. 33, n. 8, ago. 1998.

MARSHALL, A. D; DAUFIN, G. Physico-chemical aspects of membrane fouling by dairyfluids. In: **FOULING and cleaning in pressure driven membrane processes**. Brussels: International Dairy Federation, 1995. cap. 1, p. 8-35.

MATTA, V. M. **Estudo da utilização dos processos e separação por membranas para obtenção de suco de acerola clarificado e concentrado**. 180f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

MATTA, V. M; MORETTI, R. H; CABRAL, L. M. C. Microfiltration and reverse osmosis for clarification and concentration of acerola juice. **Journal of food engineering**, v. 61, p. 477-482, 2004.

MATTA, V.M; CABRAL, L.M.C; MORETTI, R.M. Clarification of acerola juice by enzymatic treatment and microfiltration. **Alimentaria**, n.309, p.127-130, 2000.

MEDINA, J.C. et al. **Goiaba**: cultura, matéria-prima, processamento e aspectos econômicos. 2.ed. Campinas: Instituto de Tecnologia de Alimentos, 1988. 224 p. (Série Frutas Tropicais, 6).

MERCADANTE, A.Z., STECK, A., PFANDER, H. Carotenoids from guava (*Psidium guajava* L): isolation and structure elucidation. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 47, p.145–151, 1999.

MIRANDA, K. F. **Estudo da concentração de licopeno por ultrafiltração a partir de suco de melancia (*Citrullus vulgaris* Schard)**. 149f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

MONDOR, M; GIRARD, B; MORESOLI, C. Modeling flux behavior for membrane filtration of apple juice. **Food research international**, v. 33, p.539-548, 2000.

MORITZ, B; TRAMONTE, V.L.C. Biodisponibilidade do licopeno. **Revista de nutrição**, v.19, n.2, p. 265-273, 2006.

MOURA, J.M.L.N. **Degomagem de óleo de soja bruto através de ultrafiltração**. 88f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

MULDER, M. **Basic principles of membrane technology**. [s.i.]: Kluwer Academic Publishers, 1991.

NATALE, W. et al. **Goiabeira**: calagem e adubação. Jaboticabal: Funep, 1996.

NEUMANN, A.I.C.P; ABREU, E.S; TORRES, E.A.F.S. Alimentos saudáveis, alimentos funcionais, fármaco alimentos, nutraceuticos... Você já ouviu falar? **Higiene alimentar**, v.14, n.71, p. 19-23, 2000.

NGUYEN, M.L; SCHWARTZ, S.J. Lycopene: chemical and biological properties. **Food technology**, v.53, n.2, p. 38-45, 1999.

NIIZU, P.Y. **Fontes de carotenóides importantes para a saúde humana**. 76f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

OLLÉ, D. et al. Microfiltration and reverse osmosis affect recovery of mango puree flavor compounds. **Journal of food science**, v. 62, n. 6, p. 1116-1119, 1997.

OLSON, J.A. Carotenoids and human health. **Archivos latinoamericanos de nutrición**, v.49, n. 1, p. 7-11, 1999.

PADULA, M; RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. Changes in individual carotenoids and vitamin C on processing and storage of guava juice. **Acta alimentaria**, v. 16, p. 209-216, 1987.

PADULA, M; RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. Characterization of the carotenoids and assessment of the vitamin A value of brazilian guavas (*Psidium guajava* L.). **Food chemistry**, v. 20, p. 11-19, 1986.

PASTORE, G.M. **Alimentos funcionais**: a inovação industrial na área de alimentos. Disponível em: <<http://www.comciencia.br/reportagens/>> Acesso em: 29 set. 2006.

PAULSON, D. J; WILSON, R. L; SPATZ, D. D. Crossflow membrane technology and its applications. **Food technology**, v. 38, n. 12, p. 77-87; 111, 1984.

PELEGRINE, D.H. **Comportamento reológico das polpas de manga e abacaxi**. 115f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

PELEGRINE, D. H; VIDAL J. R. M. B; GASPARETTO, C. A. Estudo da viscosidade aparente da polpas de manga (Keitt) e abacaxi (Pérola). **Ciência e tecnologia de alimentos**, v.20, n.1, p. 128-131, 2000.

PEREIRA, F.M. **Cultura da goiabeira**. Jaboticabal: FUNEP, 1995. 47 p.

PEREIRA, F.M. 'Rica' e 'Paluma': novos cultivares de goiabeira. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE FRUTICULTURA, 7., Florianópolis, 1984. **Anais...** Florianópolis: Sociedade Brasileira de Fruticultura, v.2, 1984. p.524-528.

PEREIRA, F.M; MARTINEZ JUNIOR, M. **Goiabas para industrialização**. Jaboticabal: Legis Summa, 1986. 142p.

PETRUS, J. C. C. **Preparação, modificação e caracterização de membranas assimétricas para a clarificação de sucos de frutas**. 139 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

PHILIP, T. Purification and concentration of natural colorants by membranes. **Food technology**, v. 38, p. 107-108, 1984.

PORCU, O.M. **Fatores que influenciam na composição de carotenóides em goiaba, acerola, pitanga e seus produtos processados**. 135f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

PORTER, M. C. **Handbook of industrial membrane technology**. New Jersey: Noyes, 1990. 604 p.

QUEIROZ PINTO, A.C. Comportamento de variedades e seleções de goiabeira (*Psidium guajava* L.) no Estado da Bahia: estudos preliminares. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE FRUTICULTURA, 3., Rio de Janeiro, 1975. **Anais...** Campinas: Sociedade Brasileira de Fruticultura, v.2, 1976. p. 407-414.

QUEIROZ, A.J. **Análise do comportamento reológico dos sucos de abacaxi e manga**. 109f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

RAMTEKE, R.S. et al. Methods for concentration of fruit juices: a critical evaluation. **Journal food science and technology**, v. 30, n. 6, p.391-402, 1993.

RAUTENBACH, R; ALBRECHT, R. **Membrane processes**. Chichester: John Wiley & Sons, 1989. 359p.

REED, B.J; HENDRIX JUNIOR; C.M., HENDRIX, D.L. **Quality control for citrus processing plants**. Florida: Intercit, 1986. v.1.

RENNER, E; SALAM, M.H.A. Basic principles. In: RENNER, E.; SALAM, M.H.A. **Application of ultrafiltration in the industry**. London: Elsevier Science, 1991. cap. 2, p. 7-29,.

RICAEI, Disponível em: <<http://www.ricaeli.com.br/>>. Acesso em:15 dez. 2006.

RIEDL; GIRARD; LENCKI. Influence of membrane structure on fouling layer morphology during apple juice clarification. **Journal of membrane science**, v.139, p. 155-166, 1998.

RODRIGUES, R. B. **Aplicação dos processos de separação por membranas para produção de suco clarificado e concentrado de camu camu (Myrciaria dúbia)**. 146f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

RODRIGUEZ-AMAYA D.B. **Carotenoids and food preparation**: the retention of provitamin A carotenoids in prepared, processed and stored foods. Arlington: Opportunities for Micronutrient Intervention (OMNI), 1997.

RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. **A guide to carotenoid analysis in foods**. Washington: Opportunities for Micronutrient Intervention (OMNI), 1999a.

RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. Latin american food sources of carotenoids. **Archivos latinoamericanos de nutrición**, v. 49, n.1, p. 74-84, 1999b.

RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. Brazil: a bounty of carotenoid source. **Sight and life newsletter**, v.4, p.3-9, 2002a.

RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. Effects of processing and storage on food carotenoids. **Sight and life newsletter**, v.3, p.25-35, 2002b.

SALGADO, S.M; GUERRA, N.B; MELO FILHO, A.B. Polpa de fruta congelada: efeito do processamento sobre o conteúdo de fibra alimentar. **Revista de nutrição**, v.12, n.3, p. 303-308, 1999.

SANDHU, K.S; BHATIA, B.S. Physico-chemical changes during preparation of fruit juice concentrate. **Journal of food science and technology**, v.22, p.202-206, 1985.

SANJINEZ ARGANDOÑA, E. J. **Goiabas desidratadas osmoticamente e secas**: avaliação de um sistema osmótico semicontínuo, da secagem e da qualidade. 157f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

SANTOS, R.R. et al. Avaliação de variedades de goiabeira em Monte Alegre do Sul (SP). **Bragantia**, v. 57, n.1, 1998. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0006-87051998000100014&lng=pt&nrm=iso>. Acesso em: 2007.

SARAVACOS, G. D; Effect of temperature on viscosity of fruit juices and purees. **Journal of food science**, v.35, n.2, p.122-125, 1970.

SOCIEDADE BRASILEIRA DE ALIMENTOS FUNCIONAIS. Disponível em: <<http://www.sba.org.br/sba/>>. Acesso em: 29 set. 2006.

- SCHRAMM, G. **A practical approach to rheology and rheometry**. Karlsruhe: Gebrueder Haake Gmbh, 1994. 289p.
- SCOTT, K; HUGHES, R. **Industrial membrane separation technology**. 2.ed. [s.i.]: Blackie Academic & Professional, 1996. 305p.
- SGARBIERI, V.C; PACHECO, M.T.B. Revisão: alimentos funcionais fisiológicos. **Brazilian journal of food technology**, v.2, n.1/2, p. 7-19, 1999.
- SHEU, M.J; WILCY, R.C., Preconcentration of apple juice by reverse osmosis. **Journal of food science**, v.48, p.422, 1983.
- SHI, J; LE MAGUER, M. Lycopene in tomatoes: chemical and physical properties affected by food processing. **Food science and nutrition**, v.40, n.1, p. 1-42, 2000.
- SILVA, T. T. et al. Notas científicas: suco de maracujá orgânico processado por microfiltração. **Pesquisa agropecuária brasileira**, v.40, n.4, p.419-422, abr. 2005. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/pab/v40n4/24183.pdf>> . Acesso em: 2007.
- SILVA, F.C. da. **Reologia do suco de acerola**: efeito da concentração e da temperatura. 110f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.
- SILVA, F.T; JARDINE, J.G; MATTA, V.M. Concentração de suco de laranja (*Citrus sinensis*) por osmose inversa. **Ciência e tecnologia de alimentos**, v.1, n.1, p.99-104, 1998.
- SKLIUTAS, A. R. **Estudo do desenvolvimento de barra dietética de cereais e goiaba desidratada pelo processo de osmose a vácuo com utilização de frutooligossacarídeo**. 116f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.
- SOARES, M.S. **Processamento de óleo de soja utilizando ultrafiltração em miscela na etapa de degomagem e na obtenção de lecitina**. 182f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.
- STATSOFT. **Statistica for Windows**: computer program manual. Tulsa: StatSoft, 1995.
- STRATHMANN, H. Synthetic membranes and their preparation. In: PORTER, Mark C. (ed.) **Handbook of industrial membrane technology**. Park Ridge: Noyes Publications, 1990. Cap.1, p.1-56.
- TABELA brasileira de composição de alimentos: projeto integrado de composição de alimentos. Versão 4.1. Disponível em: <<http://www.fcf.usp.br/tabela>>. Acesso em: 27 set. 2006.

TANADA, P. S. **Obtenção de extrato de banana (*Musa cavendishii*) isento de polifenoloxidase por ultrafiltração e concentrado por osmose inversa.** 101f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

TANGLERTPAIBUL, T; RAO, M. A. Rheological properties of tomato concentrates as affected by particle size and methods of concentration. **Journal of food science**, v.52, n.1, p. 141-145, 1987.

TAVARES, C.A; RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. Carotenoid composition of brazilian tomatoes and tomato products. **Lebensmittel wissenschaft und technologie**, v. 27, p. 219-224, 1994.

TIA. **Manual do equipamento micro-piloto de microfiltração tangencial.** França, n.d.

TODA FRUTA. Disponível em: <<http://www.todafruta.com.br/>>. Acesso em: 25 set. 2006.

USHIKUBO F. Y. **Efeito do tratamento enzimático, da velocidade tangencial e da pressão transmembrana na microfiltração da polpa diluída de umbu (*Spondias tuberosa* Arr. Cam.)** 117f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

VAILLANT, F. et al. Clarification and concentration of melon juice using membrane processes. **Innovative food science and emerging technologies**, v. 6, p.213-220, 2005.

VAILLANT, F. et al. Crossflow microfiltration of passion fruit juice after partial enzymatic liquefaction. **Journal of food engineering**, v. 42, p. 215-224, 1999.

VAILLANT, F. et al. Strategy for economical optimisation of the clarification of pulpy fruit juices using crossflow microfiltration. **Journal of food engineering**, v.48, p. 83-90, 2001.

VASQUES, C. T. **Reologia do suco de goiaba: efeito da diluição e do tamanho de partícula.** 64f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

VENTURA, F. C. **Desenvolvimento de doce de fruta em massa funcional de valor calórico, pela combinação de goiaba vermelha e yacon desidratados osmoticamente e acerola.** 217f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

VENTURINI FILHO, W. G; DORNIER, M; BELLEVILLE, M. P. Tangential microfiltration of orange juice in bench pilot. **Ciência e tecnologia de alimentos**, v.23, n.3, p. 330-336, set.-dez. 2003.

VIDAL-BEZERRA, J.R.M. **Comportamento reológico da polpa de manga (*Mangífera indica L-Keitt*)**. 159f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

VITALI A. A; RAO, M. A. Flow behaviour of guava puree as a function of temperature and concentration. **Journal of texture studies**, v.13, p.275-289, 1982.

VLADISAVLJEVIĆ, G. T; VUKOSAVLJEVIĆ, P; BUKVIĆ, B. Permeate flux and fouling resistance in ultrafiltration of depectinized apple juice using ceramic membranes. **Journal of food engineering**, v. 60, p.241-247, 2003.

WANG, B.J; WEI, T.C; YU, Z.R. Effect of operating temperature on component distribution of West. Indian cherry juice in a micro.ltration system. **Lebensmittel wissenschaft und technologie**, v. 38, p. 683-689, 2005.

WATANABE, A.P.; USHIKUBO, F.Y.; VIOTTO, L.A. Evaluation of permeate flux in microfiltration of Tamarind (*Tamarindus Indica L.*) juice using polypropylene membrane. **Desalination**, v.200, p.337-338, 2006.

WATANABE, A.P.; USHIKUBO, F.Y.; VIOTTO, L.A. Microfiltration of Umbu (*Spondias Tuberosa Arr. Cam.*) juice using polypropylene membrane. **Desalination**, v. 200, p.549-551, 2006.

WATANABE, A.P.; USHIKUBO, F.Y.; VIOTTO, L.A. Study of influence of operational conditions in polarized layer and fouling formation in microfiltration of Tamarind (*Tamarindus indica L.*) juice. **Desalination**, v. 200, p.339-340, 2006.

WILBERG, V.C. **Quantificação de provitaminas A e carotenóides majoritários em frutas e hortaliças por cromatografia líquida de alta eficiência**. 136f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1992.

WILBERG, V.C; RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. HPLC quantitation of major carotenoids of fresh and processed guava, mango and papaya. **Lebensmittel wissenschaft und technologie**, v.28, p. 474-480, 1995.

XIANQUAN, S. et al. Stability of lycopene during food processing and storage. **Journal of medicinal food**, v.8, n.4, p. 413-422, 2005.

YU, J.; LENCKI, L. W. Effect of enzyme treatments on the fouling behavior of apple juice during microfiltration. **Journal of food engineering**, v. 63, 413-423, 2004.

YU, Z.R., CHIANG, B.H., HWANG, L.S. Retention of passion fruit juice compounds by ultrafiltration. **Journal of food science**, v.51, n.3, p.841-842, 1986.

ZAINAL, B.S. et al. Thermophysical properties of pink guava juice at 9 and 11 ° brix. **Journal of food process engineering** , v.24, n.2, p. 87 – 100, 2001.

8 ANEXOS

8.1 Curvas de fluxo de permeado e modelo ajustado para cada ensaio

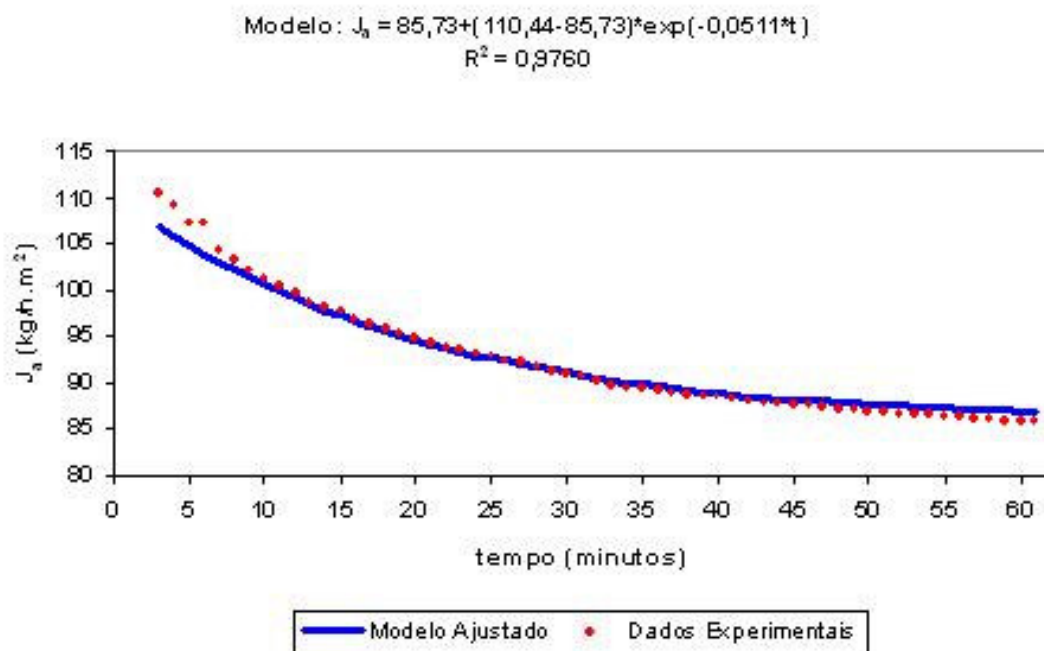


Figura 27 – Curva de fluxo permeado e modelo ajustado para o Ensaio 1

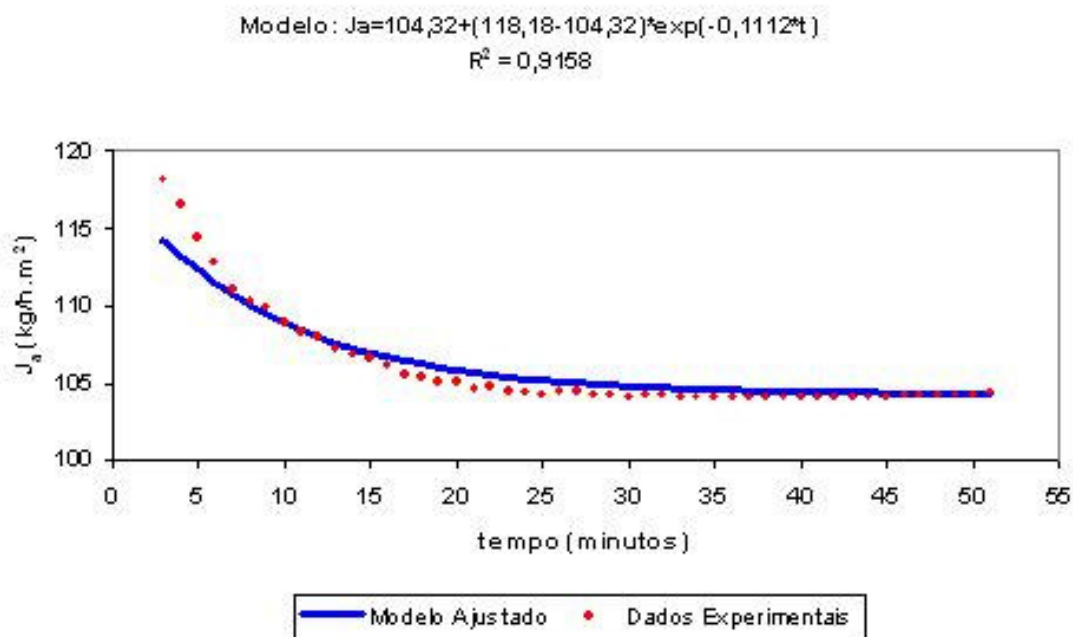


Figura 28 – Curva de fluxo permeado e modelo ajustado para o Ensaio 2

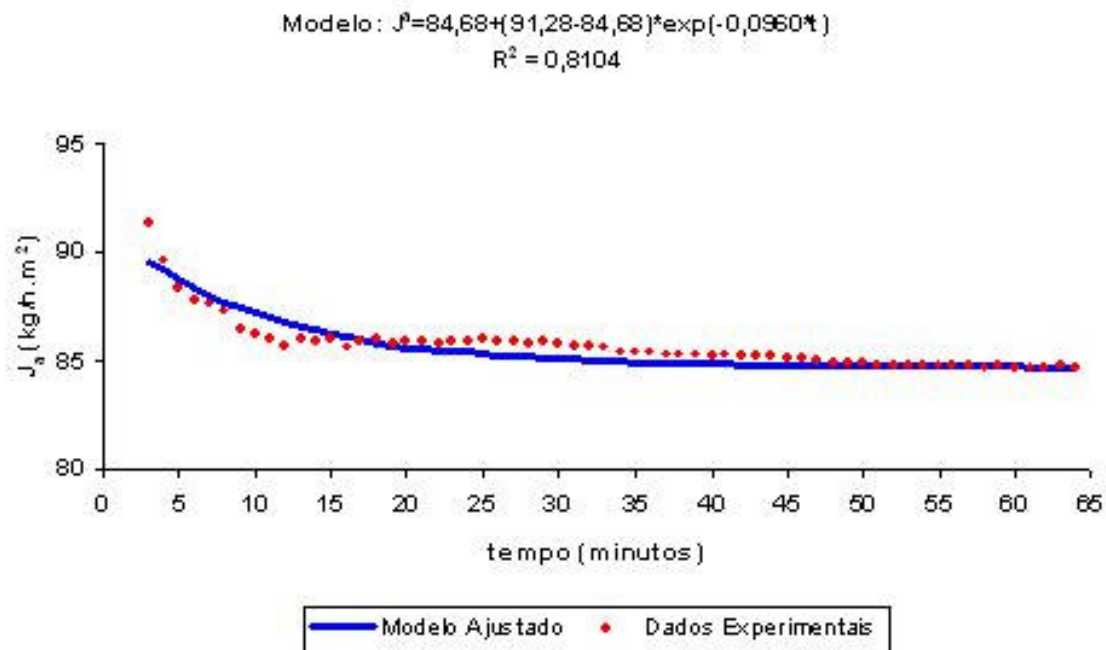


Figura 29 – Curva de fluxo permeado e modelo ajustado para o Ensaio 3

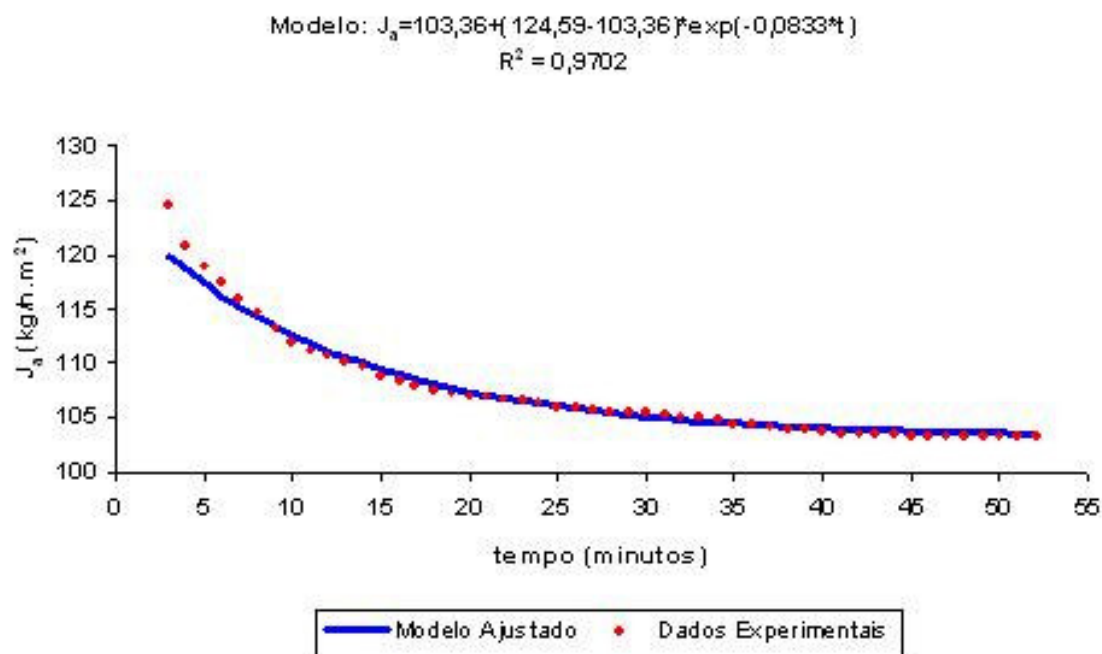


Figura 30 – Curva de fluxo permeado e modelo ajustado para o Ensaio 4

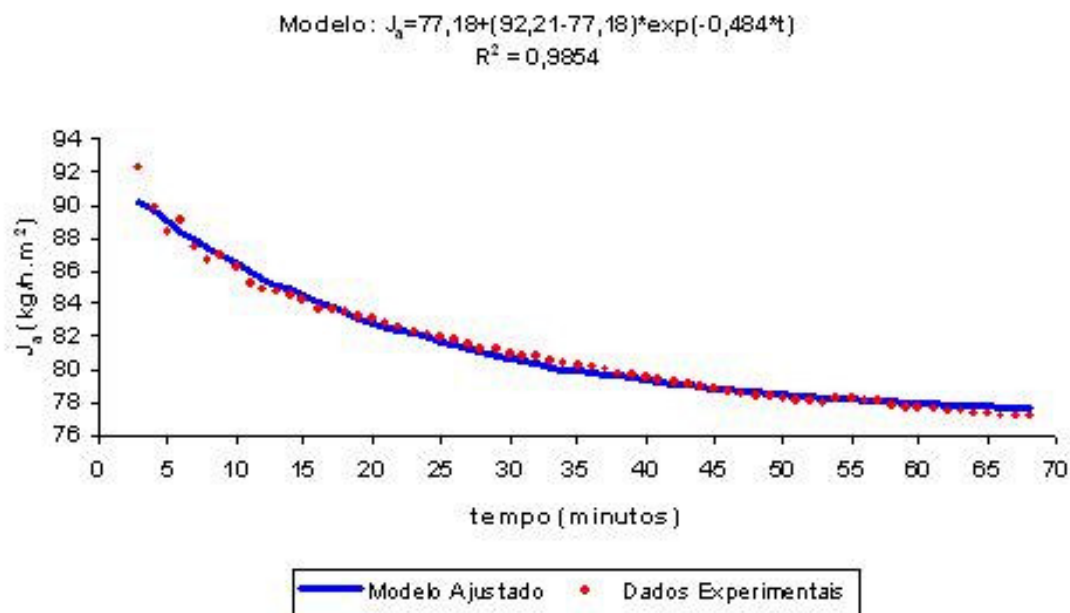


Figura 31 – Curva de fluxo permeado e modelo ajustado para o Ensaio 5

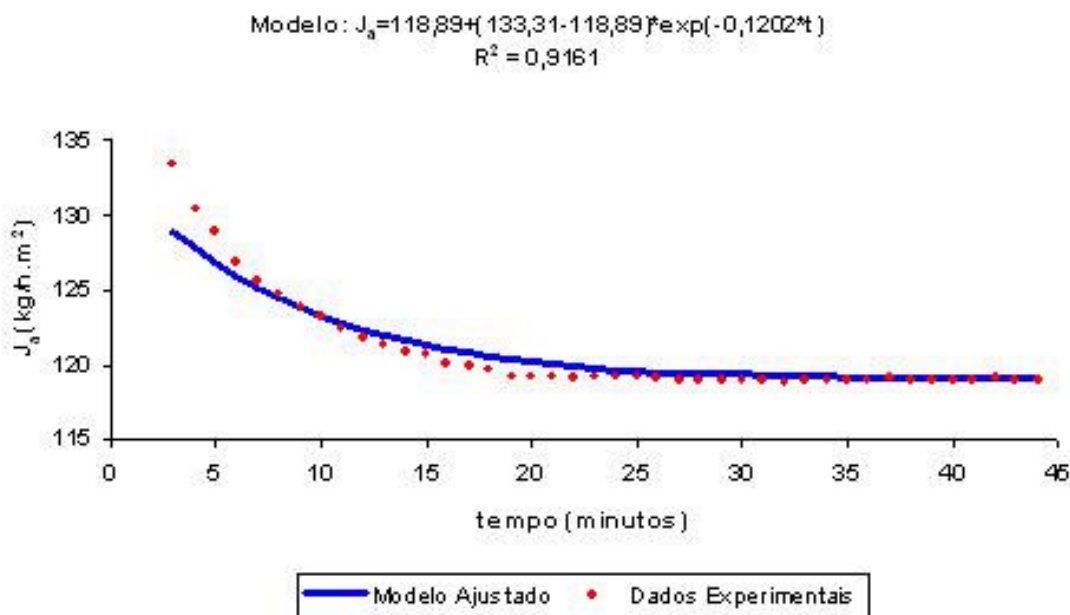


Figura 32 – Curva de fluxo permeado e modelo ajustado para o Ensaio 6

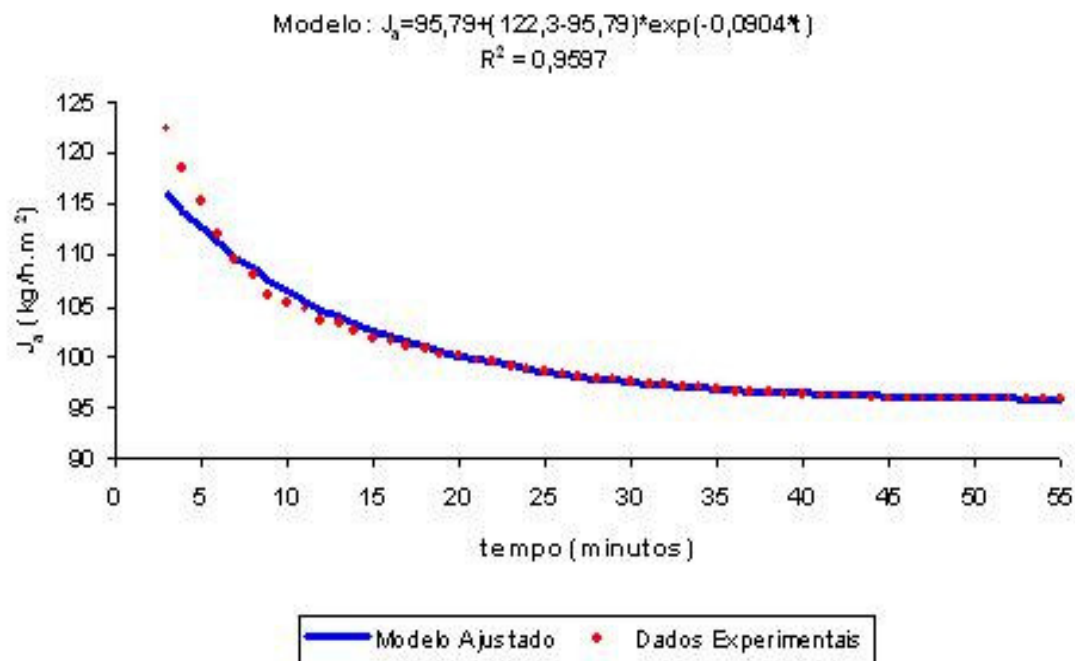


Figura 33 – Curva de fluxo permeado e modelo ajustado para o Ensaio 7

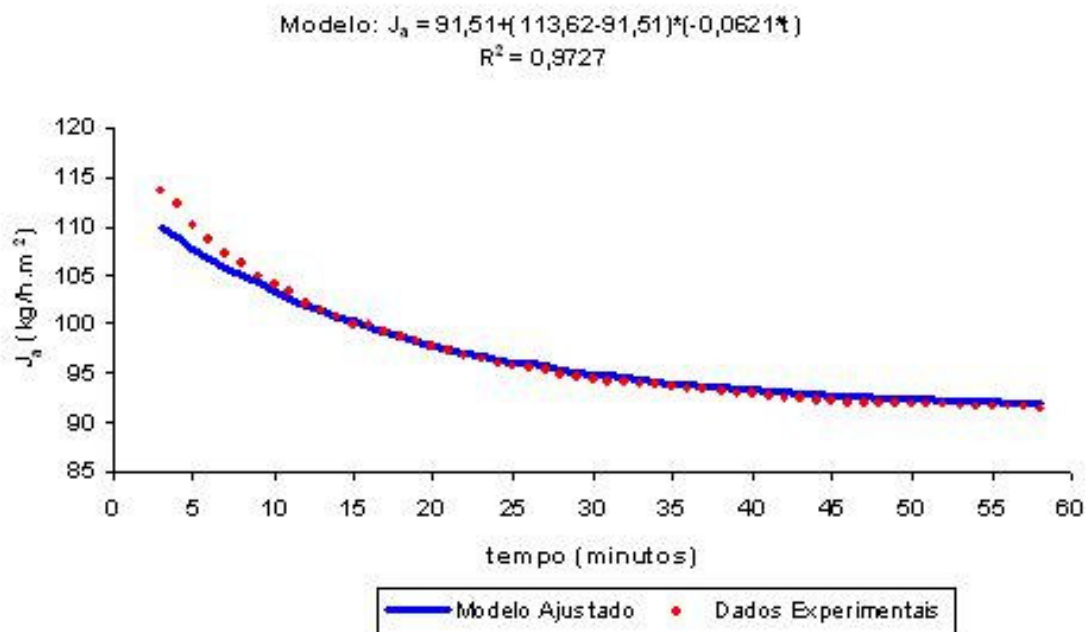


Figura 34 – Curva de fluxo permeado e modelo ajustado para o Ensaio 8

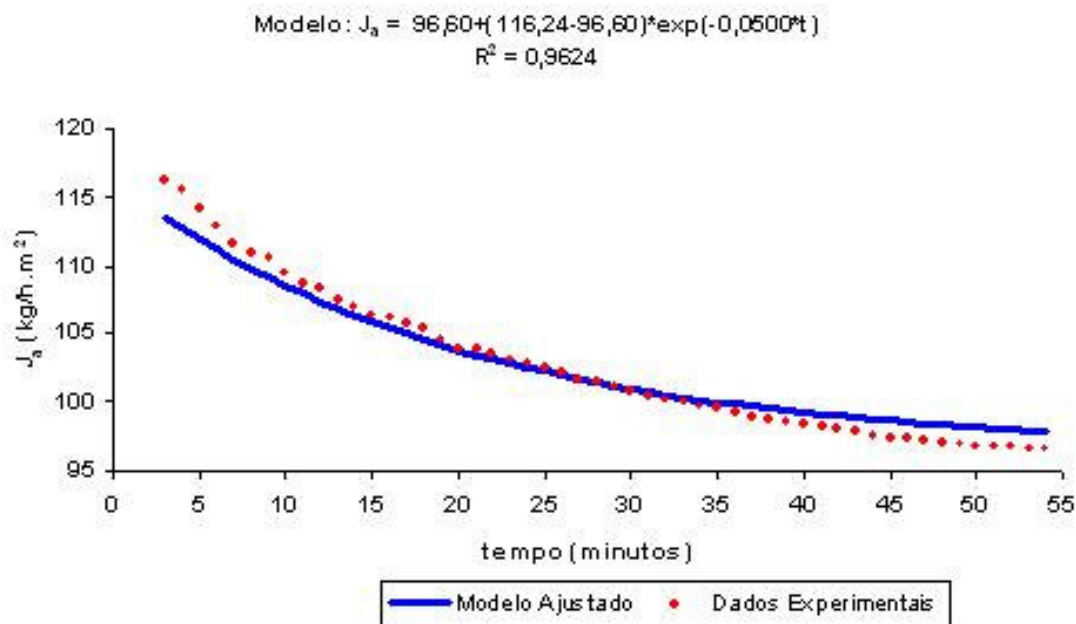


Figura 35 – Curva de fluxo permeado e modelo ajustado para o Ensaio 9

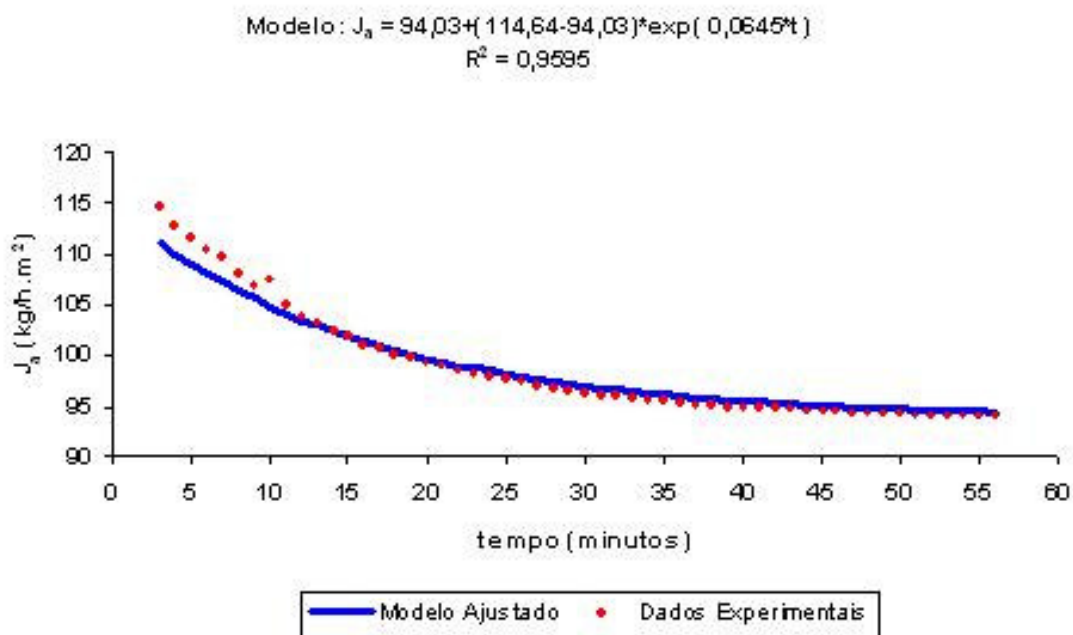


Figura 36 – Curva de fluxo permeado e modelo ajustado para o Ensaio 10

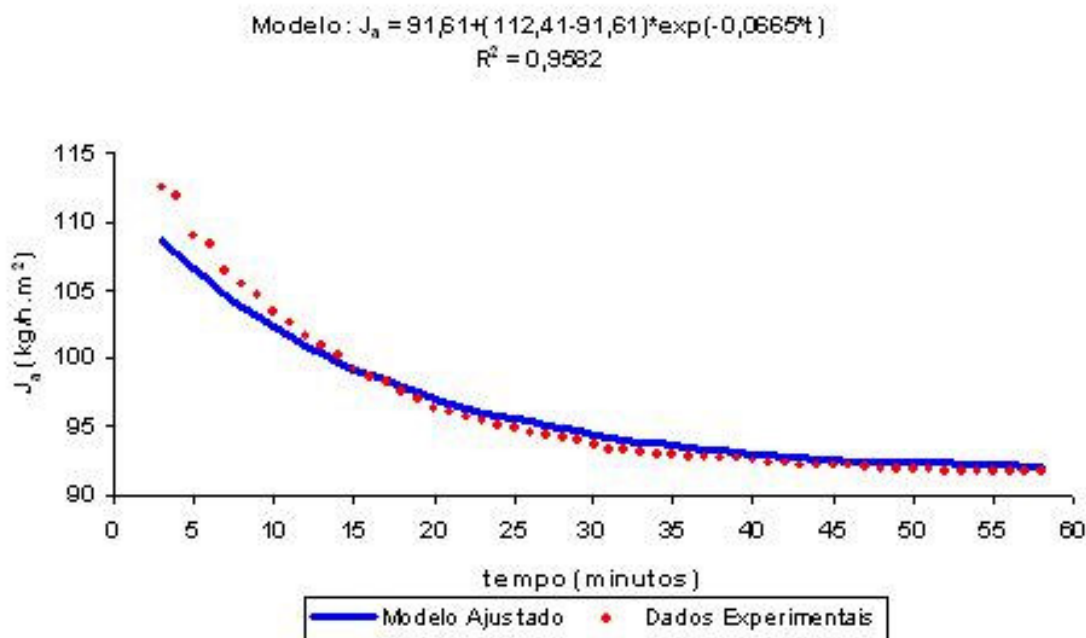


Figura 37 – Curva de fluxo permeado e modelo ajustado para o Ensaio 11

8.2 Permeabilidade hidráulica

A medida do fluxo de água deionizada em função da pressão transmembrana permitiu a determinação da permeabilidade hidráulica da membrana de microfiltração.

A Figura 27 mostra o comportamento linear do fluxo em função da pressão aplicada. Esse comportamento é característico de ensaios com solventes puros, em sistemas que não sofrem efeito considerável de compactação de membranas, como no caso de membranas cerâmicas (MIRANDA, 2005).

Utilizando-se a equação de regressão obtida e as equações 19 e 20, obtém-se o valor da permeabilidade hidráulica (DE120), que equivale a 208,41 $\text{L/h.m}^2.\text{bar}$. Esse valor de referência deve ser recuperado a $\pm 20\%$ após o procedimento de limpeza da membrana. Caso o valor de DE120 seja muito superior ao valor de referência (acima de 20%), a membrana deve ser verificada quanto a possíveis danos. Para valor muito inferior, ao contrário, pode ter ocorrido

entupimento, devendo-se refazer o processo de limpeza ou utilizar outros produtos de limpeza.

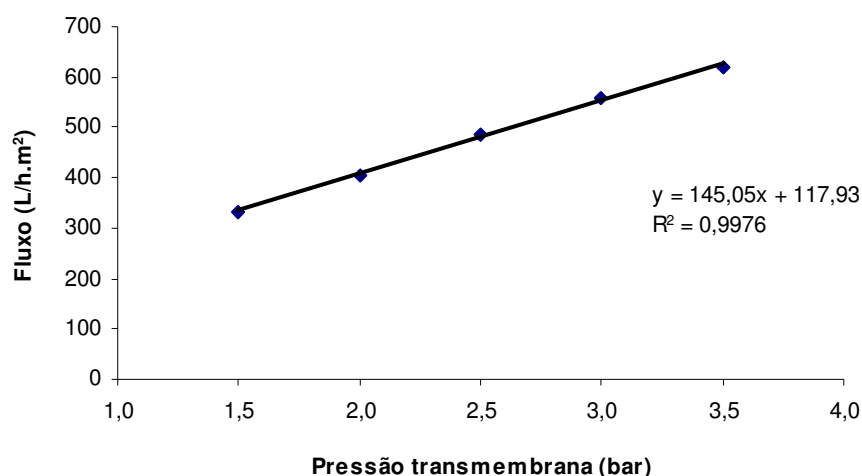


Figura 38 – Fluxo de água permeada no sistema de microfiltração em função da pressão transmembrana.

Segundo Cheryan (1998), a permeabilidade hidráulica depende das características da membrana, apresentando, portanto, ampla variação de valores para cada tipo de processo de filtração. Além disso, o autor recomenda a utilização de água deionizada na medida da permeabilidade, pois o valor obtido é afetado pela qualidade da água.